

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ
РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

Федеральное государственное
бюджетное образовательное учреждение
высшего профессионального образования
«КАЗАНСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ
ЭНЕРГЕТИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ»

Т.Б. ТАТАРИНЦЕВА

МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ
МАТЕРИАЛОВ И ПРОЦЕССОВ

Учебное пособие

Казань 2014

УДК 621.002.3

ББК 34.651

T23

Рецензенты:

доктор химических наук, профессор ТСК ФГБОУ «КНИТУ» *Е.Н. Черезова*;
доктор химических наук, профессор КГЭУ *В.Ф. Новиков*

T23 Татаринцева Т.Б.

Методы исследования материалов и процессов: учебное пособие. /
Т.Б. Татаринцева. – Казань: Казан. гос. энерг. ун-т, 2014. – 292 с.

В пособии рассмотрены наиболее известные и широкоприменяемые методы исследований состава, структуры и свойств веществ и материалов, а также процессов их промышленного применения (получения, обработки и переработки). В каждой главе кратко описываются физические явления, лежащие в основе соответствующего способа, виды анализа и его проведение, оборудование и аппаратура и приводятся классы веществ и материалов, которые испытывают этими методами.

Данное издание может также служить учебным пособием и для таких последующих дисциплин «Методы контроля структуры и свойств металлических материалов», «Методы контроля структуры и свойств полимерных материалов» и «Методы контроля структуры и свойств керамических и композиционных материалов».

Учебное пособие предназначено для студентов, обучающихся по направлению подготовки «Материаловедение и технология новых материалов» специальности или профиля «Материаловедение и технология новых материалов», а также может быть полезно всем, кто изучает методы исследования различных химических соединений и материалов.

УДК 621.002.3

ББК 34.651

© Татаринцева Т.Б.

© Казанский государственный энергетический университет, 2014

Оглавление

Введение.	5
1. Методы исследования. Общая характеристика.	7
2. Методы пробоотбора и пробоподготовки.	34
2.1. Отбор и усреднение пробы.	34
2.2. Общие положения пробоподготовки.	39
3. Инструментальные (физические и физико-химические) методы исследования.	43
3.1. Общие положения.	43
3.2. Принципы классификации и виды методов. Краткая характеристика.	44
4. Спектроскопические методы исследования.	47
4.1. Общая характеристика, основные этапы развития спектроскопии.	47
4.2. Электромагнитное излучение и его природа. Основные законы поглощения, испускания и рассеяния света.	48
4.3. Классификация спектроскопических методов.	51
4.4. Оборудование спектрального анализа. Общая характеристика, классификация и конструкция.	55
4.4.1. Атомизаторы и возбудители. Спектральные аппараты. Приемники и распределители излучения.	55
4.5. Строение атома и происхождение атомных спектров.	58
4.6. Атомная спектроскопия.	62
4.6.1. Атомная эмиссионная спектроскопия. Общие положения. Качественный анализ.	63
4.6.1.1. Количественный эмиссионный анализ.	64
4.6.2. Атомно-абсорбционный спектральный анализ.	66
4.7. Строение молекул и происхождение молекулярных спектров.	67
4.8. Молекулярная спектрофотометрия в видимой и УФ-областях.	71
4.9. Инфракрасная спектроскопия.	85
4.10. Спектроскопия комбинационного рассеяния (рамановская)	101
4.11. Нефелометрия и турбидиметрия.	105
4.12. Молекулярная люминесцентная спектроскопия.	109
4.13. Масс-спектрометрия.	112
4.14. Резонансные ядерно-физические методы.	129
4.14.1. Ядерный гамма-резонанс.	129
4.14.2. Ядерно-магнитный резонанс.	137
4.14.3. Электронный парамагнитный резонанс.	143

5. Рентгеновские методы анализа.	158
5.1. Общие положения. Классификация и виды исследований.	158
5.2. Рентгеновская спектроскопия.	163
5.3. Рентгенографический анализ.	172
6. Рефрактометрия.	182
7. Микроскопия. Общие положения.	189
7.1. Оптическая микроскопия.	190
7.2. Электронная микроскопия. Общие положения.	196
7.2.1. Трансмиссионная электронная микроскопия.	196
7.2.2. Растровая и сканирующая электронная микроскопия.	204
8. Хроматография.	216
8.1. Характеристика методов хроматографии.	216
8.2. Газовая хроматография.	227
8.3. Жидкостная хроматография.	230
8.3.1. Хроматомембранные методы разделения.	243
8.3.2. Тонкослойная хроматография.	246
8.4. Гельпроникающая хроматография.	252
9. Термический и термогравиметрический анализ.	255
10. Акустический и магнитный контроль материалов.	268
10.1. Акустические методы.	268
10.2. Магнитный контроль материалов.	280
Библиографический список.	290

ВВЕДЕНИЕ

В своей жизни человек использует большое количество различных предметов: продуктов, изделий, конструкций и т. д. Все они производятся из различных материалов, основой которых являются разнообразные химические вещества и соединения. При этом очень важно совокупное знание состава, химической связи, структуры и свойств этих соединений, веществ и материалов, закономерностей их изменения под воздействием окружающей среды и в процессе переработки, а именно тепловых, механических, химических и других факторов, а также процессов производства, обработки и переработки материалов и их методы исследования (испытания, анализа) всех указанных объектов.

Дисциплина «Методы исследования материалов и процессов» включает общую характеристику и теорию большинства существующих способов анализа изучаемых предметов и объектов. Фундаментальной проблемой технологической промышленности является управление процессами, лежащими в основе получения, обработки и переработки материалов. При этом следует знать основные законы протекания и правильное применение определенных закономерностей. Основой изучения общих закономерностей технологии производства материалов является принцип классификации процессов по условиям осуществления, механизму, порядку реакции, агрегатному состоянию веществ и режиму работы оборудования. Все технологические методы, используемые при организации производства материалов, наиболее тесно связаны с механизмами реакций, лежащих в основе технологического процесса. Обязательно рассматриваются элементы технологического анализа работы основного реактора или установки в целом (материальный баланс, основные технико-экономические показатели, выход продукта или конверсия сырья, их влияние на рентабельность работы установки и т.д.).

Таким образом, объектом данной дисциплины являются методы исследования материалов и процессов, а предметом – изучение состава, структуры, свойств и процессов данными способами. Её цель заключается в формировании знаний о принципах работы и определении возможностей использования методов анализа, а задачами являются получение и закрепление теоретических и практических знаний в области физических и физико-химических явлений и процессов, лежащих в основе наиболее важных методов исследования и явлений в них (физико-механических испытаний, определения теплофизических, электрических, магнитных, оптических и специальных функциональных свойств материалов и структурных методов их исследования: спектроскопии, микроскопии, дифрактометрии, термического анализа, хроматографии и т.п.); понимание принципов устройства и работы типовых приборов и аппаратуры,

используемых в данных методах, способов приготовления и подготовки образцов, обработки и анализа регистрируемых характеристик и источников возможных ошибок, определения точности экспериментов и их ограничений; приобретение знаний и навыков по оценке возможностей методов и их практическому использованию в исследовании материалов различной природы, процессов и явлений в них.

Решение основных проблем и вопросов исследований и испытаний существенно облегчается с использованием различных приборов, снабженных электронно-вычислительными комплексами для обработки экспериментальных данных. В середине XIX – начале XX века все средства испытаний создавались самим исследователем лично или под его непосредственным руководством. Такой путь анализа отошел на задний план. Вначале в проведении исследований стали использоваться создаваемые измерительные приборы. С развитием науки и техники, а особенно все чаще применяемого анализа получаемых веществ и материалов, стало производиться специальное оборудование и устройства. И в настоящее время сформировалась соответствующая отрасль промышленности – приборостроение, которая создает высокоточные приборы для выполнения исследований. При этом также решаются задачи полнейшей автоматизации оборудования и процессов.

Автоматизация аналитических методов развивается в двух направлениях: во-первых, формирование проточных исследовательских комплексов и производство на их основе автоматизированных систем управления процессов химического анализа и, во-вторых, их абсолютная роботизация. Автоматизированы практически все операции исследований, включая процессы опробования, а именно пробоотбора и пробоподготовки, хотя это достаточно трудноавтоматизируемые объекты. Все это приводит к сокращению времени, увеличению точности и достоверности анализа, а также усовершенствованию существующих методов и развитию новых. Исследователь за счет использования интеллектуальной техники анализа может выполнять наибольшее количество различных функций, позволяющие обслуживать информационно-измерительные управляющие компьютерные системы и принимать самостоятельные решения. Все это требует привлечения к работе наиболее квалифицированных и высокограмотных специалистов-аналитиков. Они должны владеть знаниями основ химии, физики, математики и информатики, иметь навыки работы с компьютерами и другой вычислительной техникой и использовать эти знания для осуществления анализа по выявлению состава, структуры и свойств различных веществ, обсуждения полученных результатов, а также проведения их правильной интерпретации.

1. МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ.

Общая характеристика

Еще в древние годы человек использовал некоторые приемы анализа для установления и разделения окружающих предметов по определенным признакам: окраске, размерам, запаху, вкусу, прочности и другим [1, 2, 4].

Так «пробирный анализ» употреблялся еще в древней Руси в IX – X вв. Им устанавливали степень чистоты используемых металлических материалов, в том числе, золота, серебра и руд. Он включал в себя как качественный, так и количественный анализ. Последний всегда следовал за качественным исследованием.

Основателем качественного анализа является английский ученый Роберт Бойл. Он создал методику открытия сульфат-анионов SO_4^{2-} и хлора Cl^- соответственно катионами Ba^{2+} и Ag^+ . Им также впервые был найден индикатор для обнаружения кислот и щелочей в растворах, который позднее стали применять в кислотно-основном титровании. Это был уже известный в те времена натуральный органический краситель лакмус.

А вот основоположником количественного анализа, скорее всего, можно считать М.В. Ломоносова. Это связано с открытием им закона сохранения веса веществ при химических реакциях и применения весов в химической практике.

Академика Т.Е. Ловица по праву можно отнести к родоначальникам микрокристаллоскопического анализа. Им первым была найдена зависимость между химическим составом кристаллического соединения и формой его кристаллов.

Таких фактов достаточно много, и если их все перечислять, не останется места для описания самих методов анализа [1, 2, 4].

Слово *метод* пришло в русский язык из греческого «methodos» и в переводе означает «теория, учение и путь исследования». Поэтому под *методом исследования* в научной терминологии понимается способ построения и обоснования знания (теоретического или прикладного) для достижения поставленной цели, решения какой-то определенной задачи, это также комплекс различных процессов и операций познания окружающей нас природы и её изменений.

Существует достаточно большое количество классификаций методов в зависимости от применяемого признака.

Так, из приведенного определения их следует поделить на теоретические и экспериментальные, а также возможно деление на научные, служебные и смешанные. Здесь для первой группы определяемые

параметры имеют основной физический смысл в зависимости от внешних факторов. Вторые обычно используют для установления рабочих характеристик объектов. И последние относят к рангу промежуточных, которые не являются научными [1, 2, 13].

По природе исследуемого объекта методы делят на социально-гуманитарные и естествознания.

По отраслям науки они бывают химические, физические, математические, биологические, социологические, экономические и др.

В философии существующие и используемые методы исследований условно делят на всеобщие (материалистическая диалектика), которые применяют на всех этапах анализа и во всех областях науки; общенаучные (во всех науках); частные (индивидуальные) и специальные (особые).

Общенаучные объединяют в себе наблюдение, сравнение, счет, описание, измерение, эксперимент, анализ, синтез, абстрагирование (идеализация), обобщение, индукция, дедукция, аналогия, исторический, моделирование, классификация, системный подход и вероятностно-статистический.

При этом по уровню познания данные и дополнительно несколько других способов подразделяют на: эмпирический, теоретический, экспериментально-теоретический и метатеоретический.

Так, группа *эмпирических методов* включает в себя: наблюдение, сравнение, счет, измерение, эксперимент, моделирование, собеседование, анкетный опрос, тестирование и другие. При их использовании исследуются важнейшие факты и условия, входящие в создающиеся аксиомы и теоремы.

Теоретические – это способы, разрешающие выполнять скрининг накопленной информации, формировать собственные взгляды и мнения, делать выводы, устанавливать теоретические закономерности. Они объединяют абстрагирование, идеализацию, формализацию, анализ и синтез, индукцию и дедукцию, аксиоматику, обобщение и т.д.

Экспериментально-теоретические методы – эксперимент, анализ, синтез, индукция, дедукция, моделирование, гипотетический, логический и исторический. При этом одновременно выполняются сами исследования, т.е. получение результатов, их анализ, обсуждение, объединение, обнаружение отклонений, последствий, различных причин и т.п.

Метатеоретические способы – это всего лишь диалектические методы системного анализа. В них изучаются существующие теории, объясняется их появление, показываются достоинства и недостатки, создаются новые. В последних случаях рассматриваются методики их формирования.

Каждый из указанных методов имеет большое число определений в литературе (википедия – свободная энциклопедия, словари – энциклопедический, психологический, логический, философский и другие источники).

Наблюдение – это целенаправленное и планомерное восприятие явлений и предметов, результаты которого фиксируются наблюдателем, или сбор первичной информации путем непосредственной регистрации исследователем событий, явлений и процессов, происходящих в определенных условиях (практически во всех источниках).

Сравнение (лат. comparatio, нем. Gleichnis) – во-первых, процесс количественного или качественного сопоставления разных свойств (сходств, отличий, преимуществ и недостатков) двух объектов; во-вторых, сопоставление признаков, присущих двум или нескольким объектам, установление различия между ними или нахождение в них общего, осуществляемое как органами чувств, так и с помощью специальных устройств; в-третьих, выяснение, какой из двух объектов лучше в целом («интегральное сопоставление»), в-четвертых, утверждение, что данные объекты равны или подобны, приравнивание, уподобление.

Счет – это во-первых, определение каких-либо количественных показателей или перечисление элементов последовательности чисел; во-вторых, нахождение числа, определяющего количественное соотношение однотипных объектов или их параметров, характеризующих те или иные свойства; в-третьих, определение количественных соотношений объектов исследования или параметров, характеризующих их свойства.

Описание – это фиксация признаков исследуемого объекта, которые устанавливаются, например, путем наблюдения или измерения. Оно бывает: 1) непосредственным, когда исследователь непосредственно воспринимает и указывает признаки объекта; 2) опосредованным, когда исследователь отмечает признаки объекта, которые воспринимались другими лицами.

Измерение – совокупность операций для определения отношения одной величины к другой однородной, принятой за единицу, хранящуюся в техническом средстве; определение численного значения некоторой величины путем сравнения ее с эталоном.

Эксперимент (от латинского experimentum – проба, опыт) – это исследование некоторого явления в управляемых условиях, отличается от наблюдения активным взаимодействием с изучаемым объектом; искусственное воспроизведение явления, процесса в заданных условиях, в ходе которого проверяется выдвигаемая гипотеза; исследование, которое

воспроизводится в описанных условиях неограниченное количество раз, и даёт идентичный результат; исследование, направленное на проверку теорий, выявления отдельных свойств объекта и закономерностей его измерения (лабораторный, полупромышленный, промышленно-производственный и т.д.).

Анализ (от древнегреческого ἀνάλυσις – разложение, расчленение) – операция мысленного или реального расчленения целого (вещи, свойства, процесса или отношения между предметами) на составные части, выполняемая в процессе познания или предметно-практической деятельности человека; расчленение целостного предмета на составные части (стороны, признаки, свойства или отношения) с целью их всестороннего изучения.

Синтез [от древнегреческого σύνθεσις – соединение, складывание, связывание (συν – приставка со значением совместности действия, соучастия и θέσις – расстановка, распределение, (место)положение] – процесс соединения или объединения ранее разрозненных вещей или понятий в целое или набор; соединение ранее выделенных частей предмета в единое целое; соединение отдельных сторон, частей объекта исследования в единое целое.

Абстрагирование (идеализация) (от латинского abstractio – отвлечение) – отвлечение в процессе познания от несущественных сторон, свойств, связей объекта (предмета или явления) с целью выделения их существенных, закономерных признаков; мысленное отвлечение от несущественных свойств, связей и отношений изучаемого явления, предмета с одновременным выделением интересующих исследователя свойств и отношений (идеальный газ, идеально упругое изотропное однородное тело); мысленное выделение, вычленение некоторых элементов конкретного множества и отвлечение их от прочих элементов данного множества и т.д.

Обобщение – прием мышления, в результате которого устанавливаются общие свойства и признаки объектов; выделение у ряда вещей общих свойств и отношений между ними (вещами и свойствами); формулирование выводов, закономерностей и законов из фактов, анализов событий и явлений.

Индукция (от латинского inductio наведение) – умозаключение от фактов к некоторой гипотезе (общему утверждению); метод мышления, при котором из частных суждений выводится общее (философское); движение знания от единичных утверждений к общим положениям; процесс логического вывода на основании перехода от частных положений к общим.

Дедуция (от латинского *deductio* выведение) – метод мышления, при котором частное положение логическим путем выводится из общего, вывод по правилам логики; цепь умозаключений (рассуждений), звенья которой (высказывания) связаны отношением логического следования; в широком смысле слова способ рассуждения, при котором осуществляется переход от общего к частному или единичному; процесс логического вывода на основании перехода от общих положений к частным.

Аналогия (от греческого *analogia* – соответствие, сходство) – подобие, равенство отношений; сходство предметов, явлений, процессов, величин и т. п. в каких-либо свойствах, а также познание путём сравнения; умозаключение, в котором на основании сходства предметов, явлений, понятий в каком-либо отношении делают вывод о сходстве этих предметов, явлений, понятий и в других отношениях.

Исторический (от древнегреческого «ἱστορία» – расспрашивание, исследование) – исследование, основанное на изучении возникновения, формирования и развития объектов в хронологической последовательности; заключается в последовательном изучении динамики развития анализируемой ситуации с момента её зарождения и до времени, рассматриваемого исследователем; в основе его лежит изучение реальной истории в ее конкретном многообразии, выявление исторических фактов и на этой основе такое мыслительное воссоздание исторического процесса, при котором раскрывается логика, закономерность его развития.

Моделирование – исследование объектов познания на их моделях; построение и изучение моделей реально существующих объектов, процессов или явлений с целью получения объяснений этих явлений, а также для предсказания явлений, интересующих исследователя.

Классификация – (от лат. *classis* – разряд и лат. *facere* – делать) – «особый случай применения логической операции деления объема понятия, представляющий собой некоторую совокупность делений (деление некоторого класса на виды, деление этих видов и т.д.)»; это осмысленный порядок вещей, явлений, разделение их на разновидности согласно каким-либо важным признакам; распределение объектов по классам, группам, разрядам с условием, что в одну группу, класс, разряд попадают объекты, обладающие общим признаком.

Системный подход – направление методологии научного познания, в основе которого лежит рассмотрение объекта как системы: целостного комплекса взаимосвязанных элементов (И.В. Блауберг, В.Н. Садовский, Э.Г. Юдин); совокупности взаимодействующих объектов (Л. фон Берталанфи); совокупности сущностей и отношений (Холл А.Д., Фейджин

Р.И., поздний Бергаланфи); исследование системы (т.е. определенной совокупности материальных или идеальных объектов), связей её компонентов и их связей с внешней средой; совокупность общенаучных методологических принципов (требований), в основе которых лежит рассмотрение объектов как систем.

В основе системного анализа лежит понятие системы, под которой подразумевается множество объектов, обладающих заранее определенными свойствами с фиксированными между ними отношениями. Его задачей является выбор наилучшего решения путем сравнения всех возможных альтернатив (комбинаций).

Он включает четыре основных этапа. Первый – это закладка основы – фундамента (определяют предмет, объект, цели и задачи исследований). Второй – выделение границ изучаемой системы и определение ее структуры (составных частей системы – элементов и взаимодействий между ними). На третьем составляется математическая модель исследуемой системы на формальном, например, алгоритмическом языке. Четвертый – разбор полученной математической модели, оптимизация (или рационализация) системы путем нахождения оптимума рассматриваемой функции (математической модели процесса, системы и т.д.). При этом в качестве критерия оптимизации используют обычно один основной показатель, который может принимать экстремальные значения (максимальный выход продукции, минимальная себестоимость добычи и переработки и т.д.), а в других (частных) случаях устанавливают пороговые предельно допустимые значения.

Вероятностно-статистические – позволяют исследовать случайные, вероятностные (стохастические) процессы в условиях непрерывно меняющейся обстановки и выявлять определенные закономерности, связи, в которых каждому аргументу соответствует множество значений функций; статистические – научные методы описания и изучения массовых явлений, допускающих количественное (численное) выражение; вероятностные – это те, которые не говорят точно, сколько, но позволяют с достаточной точностью определить, в каких пределах будет изменяться искомая величина, или с какой вероятностью можно ожидать какого-либо события.

Во многих промышленных производствах, в том числе, синтезе химических соединений большое значение уделяется аналитическому контролю, который заключается, во-первых, в исследовании всего технологического процесса, включая изучение его операций, стадий, применяемое оборудование, его компоненты и т.д., во-вторых, в

установлении качества продукции, в том числе проводится анализ сырья, вспомогательных материалов и т.п.

По природе компонента или виду объекта различают анализ:

а) элементный – определение состава анализируемого объекта, сколько и какого элемента. Например, в воде H_2O присутствует 11,11 % водорода и 88,89 % кислорода;

б) изотопный – в виде какого изотопа и в каком количестве находятся компоненты в исследуемом веществе. Например, серебро состоит из следующих стабильных изотопов: ^{107}Ag (51,35 %) и ^{109}Ag (48,65 %);

в) молекулярный – определение концентрации молекул различных веществ в исследуемом материале. Например, вода содержит 98 % H_2O и 2 % примесей;

г) фазовый – установление количества и типа фаз (структурных форм) исследуемого материала; например, в виде каких структурных составляющих (механические смеси, твердые растворы или химические соединения) присутствуют металлы в сплавах – бронзах, латунях, сталях, чугунах и т.д.;

д) функциональный (структурно-групповой) в основном применяется для анализа органических соединений – нахождение тех или иных функциональных групп в молекулах. Например, содержание групп -NH- и -COO- в уретановых соединениях [7, 12, 22].

Во всех методах анализа исследуемым признаком служат основные свойства вещества, которые зависят от его химической природы. Любой механический, оптический или электрический параметр (прочность, длина волны, электропроводность и др.) при тех или иных условиях количественно связан с концентрацией компонента или самого вещества (масса, объем) и таким образом используется для его определения. Такая характеристика и называется *аналитическим сигналом* (АС) [7, 12].

В химической практике им может служить выделение паров газа, появление окраски раствора или её изменение, образование или растворение осадка или др. Все это наблюдается в ходе протекания различных реакций. В инструментальных способах, в частности, в спектроскопических, это изменение положения (бато- или гипсохромный сдвиг) или ширины основной характеристической полосы, усиление или ослабление её интенсивности. При этом испускание, поглощение, рассеяние или рефракция электромагнитного излучения может рассматриваться как аналитический сигнал, несущий информацию о качественном и количественном составе вещества или о его структуре.

Частота (длина волны) излучения определяется составом исследуемого вещества, а интенсивность пропорциональна числу частиц, вызвавших его появление, т.е. количеству вещества или компонента смеси. Биологические методы в качестве АС принимают ответ любого живого организма на воздействия окружающей среды. В механических испытаниях разрушающего контроля таким сигналом является момент поломки образца в процессе анализа и т.д.

В ходе любого исследования создают способы фиксации сигнала, а именно того или иного свойства вещества.

Во всех химических методах и методиках любой АС регистрируется непосредственно при протекании основной реакции органами чувств (обоняние, осязание, зрение) исследователя, в механических, физико-химических и биологических – с помощью различной аппаратуры, приборов и оборудования.

Методика – это, как правило, некий готовый «рецепт», алгоритм, процедура для проведения каких-либо нацеленных действий. Система правил, совокупность методов обучения чему-нибудь или выполнения какой-нибудь работы, а также научная дисциплина о методах преподавания чего-либо. Данное понятие близко к определению «технология». Методика отличается от метода конкретизацией приемов и задач. Например, математическая обработка результатов эксперимента может объясняться как метод, а конкретный выбор критериев, математических характеристик – методика.

Необходимыми требованиями к методике, как к конкретному «рецепту», процедуре, являются: реалистичность; воспроизводимость; внятность; соответствие целям и задачам планируемого действия, обоснованность и результативность.

Прямая и обратная задачи методов. Этот вопрос лучше всего объясняется на примере физико-химических методов, как это делает Л.В. Вилков в своих работах по физико-химическим методам исследования. Например, в основе любого из способов лежит взаимодействие падающего излучения, потока частиц или какого-либо поля с веществом и измерение результата этого взаимодействия. Таким образом, если известен закон взаимодействия, то возможно установить и свойство. Такая последовательность означает прямую задачу метода.

Но исследователя интересует и обратная задача: по результату взаимодействия найти свойство. В определенном смысле это две разные задачи и далеко не всегда знание решения прямой задачи дает решение обратной. Последнее определяется возможностями метода, его

чувствительностью. В тех случаях, когда обратная задача имеет устойчивое решение, говорят, что она корректно поставлена. Под устойчивостью решения подразумевается малое влияние небольших отклонений в $I(x)$ на величину x . Определяемое свойство может иметь различную природу: межатомные расстояния или координаты атомов, наборы частот колебаний атомов в молекуле или наборы частот электронных переходов и т. п. [5, 6]

Абсолютные и относительные методы. Функциональную связь между аналитическим сигналом и его содержанием (например, концентрацией) можно представить как $y = f(c)$. Функция f называется градуировочной. Общая идея определения количества вещества состоит в следующем:

1. Установление градуировочной функции f .
2. Измерение аналитического сигнала образца y .
3. Нахождение по величине y с помощью функции f содержания анализируемого компонента c .

Таким образом, все измерения химических величин сводятся к использованию градуировочной функции (ГФ), включающей обязательно установление правильной её записи. Последняя охватывает как вполне точные и вещественно определенные величины основных параметров, входящих в математическое выражение, так и вид его графического изображения. Обычно его можно найти в теоретических положениях, описывающих тот или иной метод. Однако таких способов, в которых с большой точностью дана ГФ и определены все её параметры, не так уж много.

Например, в аналитической химии таким методом является гравиметрия. В ней в качестве АС выступает масса m исследуемого объекта. Градуировочная функция изображается соотношением, связывающим данный параметр m с молярной массой этого вещества M , которая всегда вычисляется очень верно. Поэтому для данного способа и аналогичных ему не требуется установления ГФ. Эти методы относят к абсолютным.

Намного больше в практике исследований существует относительных способов, в которых дается лишь примерный (ориентировочный) вид графического изображения градуировочной функции, а её параметры или не определены вообще или их точность не удовлетворяет основным требованиям. Поэтому в этих методах первоначальным обязательным этапом является нахождение (выведение) ГФ и построение ее графика (градуировка).

Таким образом, из приведенных рассуждений следует, что абсолютными называются методы, которые не требуют градуировки, а относительные, в которых она необходима.

Как уже было отмечено, практически все исследования являются относительными, то можно констатировать, что стадия градуировки – это самая существенная часть любого способа испытаний [5, 6].

Макро- и микроскопические методы. В зависимости от уровня организации вещества (количественные характеристики: масса или объем) исследуемого образца способы анализа делят на макро- и микроскопические.

Макроанализ. Его предметом являются вещества и материалы по размерам намного больше 0,1 г. Макроанализом называется исследование материалов невооруженным глазом или при небольших увеличениях. Для него готовят специальный образец – шлиф, по которому проводят все испытания, изменения в процессе эксплуатации, а именно, воздействие агрессивных агентов, различных факторов: температуры, давления и т.п. Макроанализом можно обнаружить усадочные раковины и рыхлость, пустоты, трещины, различные по природе включения, наличие и характер расположения некоторых вредных примесей. Им в основном можно определить механические и другие свойства материалов и изделий. Такой анализ относят к механическим методам.

Механические испытания. Детали машин, механизмов и сооружений работают под нагрузками. Последние бывают различных видов: постоянно действующие в одном направлении силой, другие представляют собой удары, у третьих силы более или менее часто изменяются по своей величине и направлению. Некоторые детали машин подвергаются нагрузкам при повышенных температурах, при действии коррозии и т.п. В соответствии с этим разработаны различные методы исследований механических свойств материалов, наиболее распространенными из них являются статические, динамические и твердометрия.

Статическими называются испытания, при которых исследуемый материал подвергают воздействию постоянной силы или нагрузки, возрастающей весьма медленно; динамические – при которых на испытуемый образец (шлиф) действуют ударом или силой, возрастающей весьма быстро.

Твердометрия или измерение твердости – это способ исследования механических свойств. Данная процедура дает возможность анализировать свойство материала оказывать сопротивление проникновению в его состав другого более твердого тела и связанные с этим возможные деформации.

Микроанализ. Исследование материалов: химсостав, наличие примесей, тип химической связи, строение кристаллов и зерен, дефекты кристаллической решетки и зерен, вид кристаллической решетки, ее параметры и др., а также связанные с этим функциональные свойства и их параметры: например, тепловые – теплопроводность, термические, теплоемкость; электрические – электропроводность, электрические характеристики – сопротивления, диэлектрические потери, электрическая прочность и т.д.

К методам микроанализа относят химические и физико-химические способы испытаний. Наряду с установлением классических характеристик веществ такими, как элементный состав, плотность, температуры плавления и кипения, показатель преломления, активно используются методы, которые исследуют структуру (рентгеноструктурный анализ, электронография, нейтронография), спектроскопические в широком диапазоне длин волн электромагнитного излучения (к новым можно отнести радиоспектроскопию и лазерную спектроскопию). Важное значение в химии, материаловедении и технологии имеют масс-спектрометрия и другие.

Микрометоды по массе исследуемого предмета дополнительно подразделяют на полу-, ультра-, суб- и субультраспособы (табл. 1.1).

Таблица 1.1.

Классификация методов по массе исследуемого предмета

Наименование метода анализа	Масса анализируемого вещества, г	Объем раствора, мл
Макро (грамм)	1–10	10–100
Полумикро (сантиграмм)	0,05–0,50	1–10
Микро (миллиграмм)	10^{-3} – 10^{-6}	10^{-1} – 10^{-4}
Ультрамикро (микрограмм)	10^{-6} – 10^{-9}	10^{-4} – 10^{-6}
Субмикро (нанограмм)	10^{-9} – 10^{-12}	10^{-7} – 10^{-10}
Субультрамикро (пикограмм)	10^{-12}	10^{-10}

Методы не- и разрушающего контроля. Контроль качества материальных тел и продукции заключается в установлении их свойств, показывающих возможность соответствующего применения. Его

выполняют прямым или опосредственным нахождением параметров, характеризующих те или иные свойства исследуемых объектов, а также установлением факторов, влияющих на их изменение. При этом основными характеристиками материалов являются те, которые будут определять эксплуатационную надежность и долговечность произведенного из них оборудования. Они представляют собой комплекс физических (вид поверхности, наличие трещин, размер различных дефектов), механических (пластичность, износостойкость, твердость), физико-химических (плотность, температуры плавления, кипения, термостойкость) химических (отношение к агрессивным агентам окружающей среды) и других свойств.

Исследование данных свойств и их параметров проводят так называемыми методами не- и разрушающего контроля [8, 19, 23].

Разрушающий контроль (РК) – это испытание образца материала, в ходе которого анализируемый параметр устанавливается обязательно при разрушении. Он относится в основном к выборочным исследованиям. По результатам анализа нескольких образцов судят об эксплуатационных параметрах (пределы прочности, упругости, текучести и т. д.) материала или всей произведенной партии продукции. Анализируемые параметры устанавливаются при этом виде испытаний прямым путем. Однако их считают не достаточно достоверными и обладающими большими погрешностями. Самыми существенными недостатками разрушающего контроля являются, во-первых, его трудоемкость, а во-вторых, что его практически нельзя автоматизировать.

В ходе неразрушающего контроля (НК) не происходит поломки испытываемого объекта. В этом и заключается его отличие от методов РК и им осуществляют анализ практически всех производимых материалов, а также их эксплуатационных свойств. Однако небольшим недостатком способов НК является то, что полученные результаты напрямую не связаны с определяемыми характеристиками. Основой методов неразрушающего контроля служат некоторые физические явления. Положительным качеством этой группы способов является возможность их полной автоматизации.

Методы неразрушающего контроля объединяют в себя три фундаментальных группы – это толщинометрия, структуроскопия и дефектоскопия. Толщинометрия занимается измерением геометрических параметров исследуемых объектов, структуроскопия связана с исследованием структуры или строения материалов и её изменением в процессах эксплуатации и дефектоскопия – с установлением различных дефектов и определением их влияния на надежность, износостойкость и т.д.

Согласно действующего стандарта ГОСТ 18353-79 существующие в данной группе способы классифицируются по лежащим в их основе физическим параметрам на девять типов: акустический, вихретоковый, магнитный, оптический, проникающих веществ, радиационный, радиоволновой, тепловой и электрический.

Качественные и количественные методы. По типу информации, получаемой после проведения анализа, все существующие способы испытаний объединяют в две большие группы – качественные и количественные, каждый из которых обязательно дополняет друг друга при общей картине о выбираемом предмете. Они связаны с такими понятиями как качество и количество [1, 2, 5 – 7, 12].

Качественные исследования – это предварительные, дающие информацию лишь о качестве предмета. Они отвечают на вопросы «почему?», «когда», «как?», «каким-образом» и т.п. Количественные испытания направлены на установление цифровых величин основных параметров. Их используют, если нужны истинные, достоверные данные. Они дают исследователю ответ на вопросы «сколько», «какова величина, размер» и т.д.

Качественный анализ включает обнаружение и идентификацию атомов, ионов, молекул и веществ. Выявление (обнаружение) – проверка присутствия в анализируемом объекте тех или иных основных компонентов, примесей (есть ли это в объекте?). Идентификация – установление идентичности исследуемого химического соединения с уже известным веществом, путем сравнения их физических и химических свойств (что это?).

При количественном анализе величину сигнала переводят в единицы, характеризующие концентрацию компонентов. Измеряемыми параметрами могут быть: масса, объем, концентрация, оптическая плотность среды, окислительно-восстановительные потенциалы, показатели преломления света, светопоглощение и др. При качественном – образование осадка, изменение и интенсивность окраски, появление линии в спектре и т.п.

Задача количественного исследования – найти содержание отдельных элементов в анализируемом образце. Главное требование – получение результатов, отражающих истинное количество компонентов в пробе.

В зависимости от основных объектов испытания методы подразделяются на: *химические; физические и физико-химические (инструментальные) и биологические.*

Химический анализ относится к средствам контроля состава материалов. Он занимает важнейшее место в исследованиях. Отклонение от указанного химсостава на десятые и даже сотые доли процента некоторых компонентов

(элементов) приводит к резкому изменению свойств материала. Химический анализ является объектом и разделом химической науки и носит названия аналитической [1, 2, 7].

Строгого разграничения между *физическими и физико-химическими методами* исследования нет. Однако под этими способами обычно понимают многие, особенно современные, разработанные физиками и используемые в химии, материаловедении и технологии. Данные методы, естественно, не включают такие, как разделение перегонкой, перекристаллизацией, взвешивание, определение температур плавления и кипения, чисто термохимические и электрохимические и т.п. В основе этих способов лежит действие падающего излучения, потока частиц или какого-либо поля на вещество и измерение результата такого взаимодействия. При анализе используются в основном те физические характеристики, которые необходимы для установления состава, структуры и свойств. Задача аналитика-исследователя: организовать всесторонние исследования вещества и его превращений, в том числе химических. Любое вновь синтезируемое вещество должно быть изучено и охарактеризовано всеми возможными и необходимыми методами. В настоящее время это является нормой химического исследования [4 – 6, 13, 15, 21].

В силу особенностей физических взаимодействий с веществом нет единого метода, который позволял бы определять все или очень большое число физических величин. Можно говорить о специализации в использовании физических методов исследования.

Классификация методов исследования не может быть абсолютно строгой, поскольку не всегда удается выделить специфические свойства, определяемые данным способом. Но в целом, возможно, оценить наиболее важные характеристики испытаний.

Исследование можно охарактеризовать как тип познавательной деятельности, процесс накопления знаний. Получив новое соединение, необходимо установить его состав, строение (структуру), вид и тип связи его компонентов, изменения под воздействием различных факторов, свойства и их модификации и т.д.

Мы знаем, что материя и ее составляющие (вещество и поле) являются философскими категориями. Поэтому и такими оказываются их некоторые основные характеристики, а именно свойства, качество, количество и др.

Во многих словарях свойству даны следующие определения:

по Ефремовой «свойство – это отличительная особенность, черта, характерный признак кого-либо или чего-либо»;

по Ожегову С.И. «свойство – это качество, признак, составляющий отличительную особенность кого-нибудь или чего-нибудь»;

в Логическом словаре «свойство – это характеристика, присущая вещам и явлениям, позволяющая отличать или отождествлять их»;

в Энциклопедическом словаре «свойство – это философская категория, выражающая отношение данной вещи к другим вещам, с которыми она вступает во взаимодействие. Свойство нередко рассматривают как внешнее выражение качества».

По Сироткину О.С. «свойство – это качество или признак, составляющий отличительную особенность материала или соответствующей материальной и нематериальной системы в целом (форм материи, уровня организации вещества или типа вещества, материала и т.д.); а также качественная или количественная характеристика материальной системы или материала, определяющая их общность или различие с другими материалами или системами». Это определение является наиболее полным. Для химика, технолога и материаловеда его можно считать основным (мнение автора).

Как указывается в Логическом словаре: «Каждому предмету присуще бесчисленное количество свойств, которые делятся на существенные и несущественные, необходимые и случайные, общие и специфические и т.д.».

Простое свойство характеризуется одной особенностью, сложное – это комплекс индивидуальностей, проявляющихся в совокупности.

Потребительские – это совокупность свойств, удовлетворяющих потребности или ожидания индивидуальных потребителей. Например, эстетические свойства продовольственных и непродовольственных товаров (веществ, материалов, изделий и конструкций).

Технологические – это совокупность свойств сырья и материалов, удовлетворяющих потребности производственных заказчиков и обеспечивающих эффективность технологических процессов.

В зависимости от типа связи, строения вещества и определяющих их областей применения они бывают механические, физические, физико-химические, химические и т.д. Многие из них объединяются в общую группу эксплуатационных свойств, которые характеризуют поведение веществ, материалов, изделий и конструкций при их получении, хранении, обработке и переработке. По категоричности параметров или характеристик свойства обычно классифицируют следующим образом: фундаментальные или характеристические; признаки, необходимые для

переработки, а также комплекс категорий произведенного продукта, детали или конструкции.

Как видно из приведенных понятий, свойство всегда связано с другой философской категорией *качеством*.

Под ним обычно понимают: *по Ефремовой* – во-первых, «качество – это одна из основных логических категорий, являющаяся определением предмета по характеризующим его, внутренне присущим ему признакам; то, что делает предмет таким, каков он есть (в философии); во-вторых, совокупность свойств и признаков, определяющих соответствие образцу, пригодность к чему-либо (о лицах и вещах); в третьих, степень ценности, пригодности, соответствия тому каким следует быть (о вещах)».

По *С.И. Ожегову* – во-первых, «качество – это совокупность существенных признаков, свойств, особенностей, отличающих предмет или явление от других и придающих ему определенность (специальное); во-вторых, то или иное свойство, признак, определяющий достоинство чего-нибудь».

Фундаментальное определение качества как философской категории, данное Гегелем в его Энциклопедии философских наук, гласит: «качество есть вообще тождественная с бытием непосредственная определенность...». «Нечто есть благодаря своему качеству то, что оно есть и, теряя свое качество, оно перестает быть тем, что оно есть...». Иначе говоря, качество – это присущие какому-либо объекту свойства и характеристики, которые определяют объект как таковой и отличают его от другого. Потеря свойств и характеристик приводит к исчезновению того объекта, которому они принадлежали.

В *Энциклопедическом словаре* – во-первых, «качество – философская категория, выражающая существенную определенность объекта, благодаря которой он является именно этим, а не иным»; во-вторых, «качество – характеристика объектов, обнаруживающаяся в совокупности их свойств».

По *Бизнес словарю* – «качество – совокупность свойств, признаков товаров, материалов, услуг, работ, характеризующих их соответствие своему назначению и предъявляемым к ним требованиям, а также способность удовлетворять потребностям и запросам пользователей. Большинство качественных характеристик определяется объективно на основе стандартов, договоров, контрактов».

В *Финансовом словаре*: «качество – совокупность полезных свойств, позволяющих удовлетворять определенные материальные или духовные потребности. Характеризуется показателями надежности, долговечности, экономичности, художественно-эстетическими и другими».

Качество веществ, материалов, изделий, конструкций и их многообразные свойства, требования к их хранению и обращению с ними,

себестоимость и продажная цена зависят от их химического состава. Поэтому различные нормативно-технические документы (ГОСТы, ОСТы, технические условия, технологические регламенты, санитарные правила, правила пожарной безопасности и т.п.) обычно регламентируют содержание различных компонентов в веществах в виде предельных (максимальной и/или минимальной) норм. На основе таких норм сырье, полупродукты и продукты промышленного производства, отходы и выбросы производства классифицируют на сорта, марки, категории, виды. За редкими исключениями тонкого синтеза веществ из материалов точно известного состава о свойствах вещества можно судить лишь на основании результатов аналитического контроля.

Качество продукции, согласно ГОСТ 15467-70, есть совокупность свойств, обуславливающих пригодность продукции выполнять установленные функции или удовлетворять определенным потребностям в соответствии с ее назначением. В ГОСТе 15467-79 оно немного видоизменено: «качество продукции – это совокупность свойств продукции, обуславливающих её пригодность удовлетворять определенные потребности в соответствии с ее назначением». В стандарте ИСО 8402-86 «качество – совокупность свойств и характеристик продукции или услуги, которые придают им способность удовлетворять обусловленные или предполагаемые потребности». В стандарте ГОСТ Р ISO 9000-2005 «качество – это степень соответствия совокупности присущих характеристик требованиям».

В учебнике Огвоздина В.Ю.: «качество продукции – это совокупность объективно присущих продукции свойств и характеристик, уровень или вариант которых формируется при создании продукции с целью удовлетворения существующих потребностей.

Обеспечение надлежащего качества продукции предусматривает планомерный контроль всех ее факторов и показателей в процессе производства и при последующей эксплуатации. Этот контроль производится на предмет выявления отдельных несовершенств с целью оперативного улучшения технологии производства и совершенствования конструкции. Каждое отдельное несовершенство продукции или несоответствие требованиям, установленным нормативной документацией, называется дефектом. В промышленности это относится целиком к каждой отдельно взятой детали. В общем случае качество любого материала оценивается полным соответствием чертежу ее внешней геометрии, макро- и микроструктурой, надлежащим химическим составом, имеющим решающее значение в исследовании всех физических свойств, в том числе и ресурса. Причем качеству всегда уделяется особое внимание. Для оценки

соответствия материала детали надлежащему качеству используются разнообразные методы анализа.

Основным элементом, необходимым для успешной разработки процессов, является возможность установления предсказуемых связей между требованиями потребителей, исследованиями материалов и процессами их получения, структурой и свойствами, их стоимостью, параметрами промышленных процессов производства, обработки и переработки.

В настоящее время существует большое количество сведений о свойствах сырья и материалов; обязательно на любую продукцию выдается сертификат, указывающий его качество, чаще всего заказчик всегда может воспользоваться результатами исследований и испытаний, приводимыми в Интернете; значительную пользу в этом несут также различные стандарты.

Наряду с новейшими современными разработками часто еще применяются устаревшие методики, системы оценки, допуски и посадки и т.д. Все это заставляет внедрять и создавать новые способы исследования качества окружающих нас веществ и используемых в виде сырья, материалов и готовых изделий.

Виды используемых методов испытаний, применяемых новейшую технику, дают возможность установить и охарактеризовать вещество, материал, продукцию и конструкцию с разных сторон (по различным показателям).

Показатель качества – это количественное и качественное выражение свойств продукции или товара (вещества, сырья, материала, изделия и конструкции). Они отмечаются физическими или нефизическими величинами. Физические – длина, масса, плотность и т.п. – могут изменяться количественно и качественно. Каждый показатель имеет свое наименование и значение.

Наименование – это качественная характеристика. Например, массовая доля каждого компонента в соединении, веществе.

Значение – это результат количественного и качественного измерения – размера или размерности.

Показатели качества бывают:

– *единичные*, предназначенные для выражения простых свойств объекта. Например, цвет, форма, целостность, кислотность;

– *комплексные*, которыми выражают сложные свойства предметов исследования. Например, состояние материала – это комплексный, состоящий из единичных – цвета, пористости, эластичности и т.д.;

– *интегральные*, определяемые как отношение суммарного полезного эффекта от использования вещества по назначению к затратам на разработку, производство, реализацию, хранение и потребление. Например, при упрощенных расчетах конкурентоспособности;

– *базовые*, принятые за основу при сравнительной характеристике показателей качества. Например, цвет эталона, соответствующий окраске сырья определенного сорта;

– *определяющие*, имеющие решающее значение при оценке качества. Например, органолептические (внешний вид, цвет, вкус, запах и др.); физико-химические (массовая доля компонентов и т.д.) и др.

Всем этим показателям свойственны определенные значения:

– *оптимальное*, позволяющее достичь наиболее полного удовлетворения части потребностей, которые обуславливает данный показатель. Например, оптимальное значение показателя «внешний вид объекта» характеризуется типичными или свойственными первоначально полученному веществу формой, окраской, чистой и сухой поверхностью без повреждений.

– *действительное (абсолютное)*, определяемое однократным или многократным его измерением. Например, при оценке качества двух образцов объекта установлена концентрация основного компонента соответственно 80,5 и 82,5 %.

– *регламентированное*, установленное действующими нормативными документами. Например, в соответствии с действующим ГОСТом на испытываемый объект концентрация одного из компонентов должна быть не менее 82 %.

– *предельное*, превышение или снижение которого регламентируется как несоответствие действующему нормативному документу. Оно может быть минимальным, максимальным, диапазонным и к нему относится допустимое отклонение. Минимальное применяется, когда показатель способствует улучшению качества. Например, массовая доля этилового спирта в водке должна быть не ниже 40 %. Максимальное используется для показателей, ухудшающих качество, если установленные пределы будут превышены. Например, содержание влажности хлеба должно быть не выше 47 %. Диапазонные устанавливаются в тех случаях, когда и превышение, и понижение регламентированных пределов вызывают ухудшение качества. Например, скатерть для круглого стола диаметром 150 см должна быть квадратной и с размером сторон по 175 см и не более и не менее. Допускаемые отклонения – это значения показателей качества, устанавливающие нормированные пределы отклонений от регламенти-

рованного или оптимального значения того же показателя. Например, в партии высококачественного материала допускается наличие 10 % материала среднего качества;

– *относительные*, определяемые как отношение действительного значения показателя к базовой или регламентированной величине того же показателя. Например, действительное значение концентрации основного компонента в исследуемом объекте составляет 83 %, а базовое 82,5 %, тогда относительное значение равно $83,0 : 82,5 = 1,06$.

Уровень качества материалов – это относительная характеристика, определяемая путем сопоставления действительных значений показателей с базовыми величинами тех же параметров. Если используются только технические показатели, то это технический уровень качества. Он является относительной сравнительной характеристикой технического совершенства материалов, основанной на сравнении действительных значений параметров, характеризующих техническое совершенство, с их базовым показателем, отражающим передовые научно-технические достижения в этой области. При оценке уровня качества наибольшее значение имеет правильный выбор базового образца.

Индекс качества – это показатель, используемый для оценки различных продуктов производства.

Результаты исследований практически всегда получаются с различными ошибками, которые связаны с отклонением экспериментальных данных от истинного значения параметров. Погрешности измерений являются одной из основных проблем методологии – науки об измерениях, методах и средствах обеспечения их единства и способах достижения требуемой точности. Они относятся к методам установления точности анализа и объединены в теорию погрешности измерений. Последняя для оценки различных ошибок применяет основные положения некоторых разделов математики, в том числе статистики, теории вероятности и моделирования.

Погрешности измерений (ПИ) чаще всего учитываются при количественном анализе веществ и материалов. Они обычно складываются из погрешностей средств измерений (ПСИ) и результатов анализа (ПРА), поэтому каждой из них соответствует свое понятие или определение. Они не одинаковые.

Так ПРА – это численная величина, которая констатирует допустимые пределы разброса установленного значения исследуемого параметра, а ПСИ – это погрешность прибора (установки, оборудования и т.д.). Она является его свойством, характеризующим точность измерений.

Приведем пример. Класс точности измерения длин волн спектрофотометра «Spesord M40» составляет ± 2 нм, т. е. ПСИ равен ± 2 нм, но это не означает, что мы получим численный результат анализа с такой же погрешностью.

Все ошибки и отклонения определяются условиями их работы, это разнообразные факторы, влияющие на эксплуатацию и получение результатов.

Так, например, погрешность отбора проб вещества (материала) включает в себя: во-первых, обусловленную неоднородностью объекта идентификации; во-вторых, результатов сопутствующих измерений; в-третьих, связанную с изменением состава и/или структуры, и/или свойств пробы в процессе её отбора и др.

Погрешность результатов калибровки аппарата должна соответствовать параметрам, указанным в инструкции для конкретного типа прибора соответствующего анализа.

Перед испытаниями должны быть изучены возможные источники систематических погрешностей и учтено их влияние (например, дрейф базисной линии во времени при проведении холостого опыта).

Для этого проводят предварительные испытания и определяют их оптимальные условия, например, скорость нагревания, массу и форму навески. При этом в параллельных испытаниях следует учесть факторы, влияющие на характер аналитических кривых (например, вспучивание, расслоение или резкое изменение размеров навески образца в процессе нагревания и т.п.).

Существует установленная классификация погрешностей по тем или иным признакам.

На абсолютные, относительные и приведенные их подразделяют по способу выражения.

Абсолютными погрешностями (АП) являются те, которые указываются в единицах определяемого параметра и относятся к абсолютной ошибке анализа. Её вычисление проводят разными способами, которые определяются распределением случайной величины измерения.

Относительная погрешность (ОП) не имеет размерности или выражается в процентах. Она представляет собой отношение АП к истинному или установленному значению определяемого параметра.

Приведенная погрешность (ПП), также как и ОП, является безразмерной величиной, или указывается в процентах. ПП – это отношение АП к условно принятому значению определяемого параметра, которое постоянно во всем интервале или в его части.

На инструментальные, методические и субъективные погрешности делятся по источнику возникновения.

Инструментальными или приборными называют ПСИ, которые характеризуют работу только одного индивидуального устройства или оборудования. Они обусловлены какими-либо недостатками данной аппаратуры. Их еще называют эксплуатационными, и они представляют собой сумму основной и дополнительных погрешностей. За основную принимается погрешность, полученная при работе в нормальных условиях. Дополнительными являются погрешности, которые появляются из-за отклонений одной из основных от её номинального значения.

Методические погрешности обычно вызываются несовершенством применяемого метода исследований.

Субъективные (операторные или личные) погрешности обычно обусловлены индивидуальными способностями сотрудника (оператора), осуществляющего измерение.

Погрешности по характеру проявления классифицируют на грубые, систематические и случайные.

Грубые погрешности (промахи) – это ошибки, которые появились из-за безответственной работы оператора или сотрудника, проводившего эксперимент, либо из-за нарушений условий работы СИ и самих измерений. Эти погрешности обязательно должны быть установлены и удалены.

Систематическая погрешность – ошибка, которая при последующих измерениях одного и того же параметра повторяется и является постоянной или закономерно изменяющейся. От неё нельзя полностью избавиться даже при контрольных исследованиях, а лишь введением поправок или полной перестройкой эксперимента.

Случайная погрешность – это промахи, которые при последующих измерениях одного и того же параметра появляются и изменяются случайно. Они являются следствием воздействия различных факторов: несовершенства аппаратуры, объектов измерений, непредвиденные изменения условий эксперимента и др., непредсказуемы, незакономерны и практически неустранимы. Но при этом снизить их влияние, возможно применяя математическую статистическую обработку результатов исследований.

Метрологическими характеристиками методик анализа помимо погрешностей являются: правильность, воспроизводимость результатов анализа, интервал определяемых содержаний, чувствительность, а при определении микроконцентраций – предел обнаружения. Эти параметры

относятся к свойствам, определяющим область использования средств измерения [1, 2, 7, 12].

Правильность – это разность между средним и истинным результатом анализа. Ее параметром является систематическая погрешность, на которую влияют условия работы прибора, персональные характеристики сотрудника-экспериментатора, ошибки, допускаемые во время расчетов и др. При определении правильности анализа следует иметь стандартные образцы определенных параметров.

Стандартные образцы (СО) – это небольшая часть вещества или материала одного и того же состава установленного с высокой точностью и не изменяющегося при хранении. Основным требованием использования СО является предельная схожесть его состава и свойств и таковых исследуемого объекта. Стандартные образцы обычно употребляют в градуировочных методиках, при контроле оборудования и ревизии способов анализа. Специальное место они занимают в физических методах испытаний металлических материалов.

Воспроизводимость – это параметр качества измерений, который определяется в основном случайными погрешностями и указывает, каков уровень отклонений получаемых значений при трех основных измерениях. Её можно отнести к критерию повторяемости данных в ходе многочисленных экспериментов. Она характеризует возможность расположения результатов нескольких исследований в определенном выбранном диапазоне, центром которого является их средняя величина. Для оценки воспроизводимости результатов анализа специально разработанные методы базируются на основных понятиях классической статистики. В отличие от правильности её можно установить при использовании различных образцов.

Характеристиками эффективности метода анализа также являются точность, предел обнаружения, чувствительность, избирательность (селективность), экспрессность (быстрота), простота, экономичность, локальность, автоматизация и дистанционность.

Точность – это собирательная характеристика метода или методики, включающая их правильность и воспроизводимость. Высокая точность предполагает, что результаты правильные и разброс данных анализа незначителен. Требования к точности испытаний обычно определяются целью и задачами анализа, природой объекта. Так, при определении содержания основного компонента и вредных примесей в продовольственном сырье и пищевых продуктах считается приемлемой точность порядка 0,1–1,0 %.

Неоправданное требование высокой точности определения обычно удлинняет и удорожает анализ. В частности, при увеличении точности определения ряда компонентов с 2,0 до 0,2 % время анализа увеличивается более чем в 20 раз; кроме того, появляется необходимость использовать сложную и дорогостоящую аппаратуру.

Предел обнаружения (ПрО) – это минимальное содержание (концентрация) определяемого объекта, которое может быть установлено применяемым методом с какой-то допустимой погрешностью. В химических способах ПрО для основной реакции обычно должен составлять 0,1 мкг в 1 мл раствора. Однако значение ПрО при этом определяется условиями протекания реакции: кислотность среды, концентрации реагентов, присутствие примесей, температура, время наблюдения. Физико-химические методы имеют ПрО анализируемого объекта в твердых образцах менее 10 г. Лазерная спектроскопия позволяет установить десятки отдельных атомных остовов, электронная микроскопия дает возможность открыть индивидуальные ядра.

Чувствительность – это характеристика, которая указывает модификацию аналитического сигнала с изменением содержания (концентрации) исследуемого объекта. Чаще всего она определяется в графических методиках и представляет собой тангенс угла наклона градуировочного графика, например, зависимости оптической плотности от количества анализируемого компонента.

Избирательность (селективность) метода – т.е. возможность обнаружить или определить компоненты без помех со стороны других присутствующих элементов. При этом специфическими называют те методы, с помощью которых в данных условиях можно обнаружить только один индивидуальный объект.

В условиях производства при массовости исследований и контроля качества используют самые простые и быстрые методы, имеющие необходимую точность и минимальный ПрО. Применение того или иного способа зависит от поставленных целей и задач анализа, а также производственными возможностями (наличие химических реактивов и приборов).

Экспрессность – быстрота проведения анализа – часто выдвигается как одно из основных требований при выборе метода и методики анализа. К способам, которые позволяют проводить исследование очень быстро, прежде всего, следует отнести: атомно-эмиссионную спектроскопию (при использовании квантометров возможно определить 15–20 элементов за несколько секунд). На экспрессность и совершенствование методов

вливают автоматизация и механизации выполнения эксперимента. Например, необходима автоматизация не только самой стадии испытания, но и процессов подготовки к ней, в том числе отбор пробы, дробление, размол, расплавление и т.д.

Универсальность – это возможность обнаруживать или определять многие компоненты. Особенно ценно иметь возможность обнаруживать или определять многие компоненты *одновременно из одной пробы*, т.е. проводить анализ многокомпонентных систем. Высокая избирательность и универсальность не противоречат друг другу: многие универсальные методы анализа отличаются высокой избирательностью определения отдельных компонентов. К таким методам относятся хроматография, атомно-эмиссионная спектроскопия и другие. Так, методом атомно-эмиссионной спектроскопии можно определять из одной пробы (без разделения) 25–30 различных элементов.

Простота – возможность использования несложного в эксплуатации оборудования, доступных реактивов, малостадийных схем анализа (особенно стадий подготовки пробы).

Стоимость анализа. Она включает стоимость используемой аппаратуры, реактивов и рабочего времени аналитика. По стоимости оборудования наиболее дешевые методы титриметрические, гравиметрические, потенциометрические. Аппаратура большей стоимости применяется, например, в спектрофотометрии, люминесцентном анализе, атомно-абсорбционной спектроскопии. Наиболее высока стоимость аппаратуры, используемой в нейтронно-активационном анализе, масс-спектральном анализе, спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой.

Дистанционность – возможность проводить анализ на расстоянии в любое время суток без прямого осмотра с применением современных каналов связи.

Локальность – это возможность выполнения исследований концентрированно (узко) в одном и том же месте и времени.

Автоматизация – это процесс, при котором функции управления и контроля осуществляются приборами и автоматическими устройствами.

Чаще и легче всего автоматизируются основные этапы анализа, а вот вспомогательные операции нет.

Оснащение исследовательских лабораторий приборами основано на следующих принципах: уменьшение утомляемости человека и возможности ошибок; снижение расходов на оплату персонала; увеличение экспрессности анализа; уменьшение предела обнаружения и возможность определения сложных смесей; молекулярного и элементного состава.

Выбор метода осуществляют с учетом характеристик его эффективности, а также целого ряда практических соображений.

1. Предел обнаружения метода должен быть, по крайней мере, в 10–15 раз ниже определяемых концентраций анализируемого компонента. В противном случае, т.е. при измерении концентраций, близких к пределу обнаружения, получают очень большие погрешности определения. Они быстро увеличиваются с приближением концентраций к этому пределу.

2. Выбрав подходящие по чувствительности методы анализа, окончательное предпочтение из них отдают более:

- а) простому;
- б) производительному;
- в) селективному, позволяющему определять отдельные вещества или ионы в смеси (общем растворе), не прибегая к их предварительному разделению и (или) концентрированию;
- г) экспрессному;
- д) с необходимой или, по крайней мере, приемлемой точностью (многие физико-химические методы анализа имеют сравнительно невысокую точность определения);
- е) желателю допускающему возможность автоматизации определений (в тех случаях, когда анализируется серия проб);
- ж) с наименьшей стоимостью анализа.

На выбор часто влияют психологические факторы, в частности, предпочтительными (при прочих равных условиях) могут быть более знакомые, теория и практика которых уже освоена в предыдущих исследованиях.

Выбрав метод анализа, приступают к разработке методики количественного определения вещества с его помощью. При этом, как справедливо считает Г. Юинг, необходимо задать себе и ответить на основные вопросы.

1. Зачем нужен этот анализ? Представительна ли проба? Если нет, возможно, нет смысла ее анализировать?

2. Что представляет собой матрица или основа вещества, в которой находится определяемый компонент?

3. Какие примеси могут присутствовать и примерно в каких количествах?

4. Каков ожидаемый интервал концентраций X?

5. Какие требования предъявляются к степени правильности и воспроизводимости анализа?

6. Какие стандартные образцы можно использовать?
7. Где будет выполняться анализ: в лаборатории, на предприятии или в полевых условиях?
8. Сколько проб в день предполагается анализировать?
9. Имеет ли значение скорость получения ответа, и если «да», то, как быстро он должен быть дан?
10. Сколько цифр следует принимать во внимание, если операция проводится автоматически и насколько можно уменьшить их число, чтобы снизить стоимость оборудования?
11. В каком виде желательно представить отчет (письменный, запись на ленте самописца)?

Вопросы для самопроверки

1. Дайте определение метода исследования.
2. Как подразделяют методы с философской точки зрения?
3. Какие методы входят в группу общенаучных?
4. Какие методы относятся к эмпирическому уровню?
5. Дайте определение молекулярного анализа.
6. Что такое методика?
7. В чем заключается прямая и обратная задачи методов испытаний?
8. Покажите различия в абсолютных и относительных методах исследований.
9. Что такое разрушающий и неразрушающий контроль?
10. Охарактеризуйте методы качественного и количественного анализа.
11. Что такое метрология? Её цели и задачи.
12. Виды и характеристика погрешностей измерения.
13. Воспроизводимость результатов.
14. Понятия «экспрессивность», «точность» и «правильность измерений».
15. Укажите рекомендации при обработке результатов.

2. МЕТОДЫ ПРОБООТБОРА И ПРОБОПОДГОТОВКИ

2.1. Отбор и усреднение пробы

Все виды исследований (анализа) проводят в несколько этапов. Это пробоотбор (отбор образцов), пробоподготовка (подготовка образцов), анализ и обработка результатов (статистическая). Каждый из них складывается из последовательных стадий и операций [1, 2, 7, 9, 12].

Однако лучше всего начать с процесса получения (синтеза) и завершить приемкой готовой продукции. И здесь перед основными стадиями применяют предварительные этапы, которые включают: оформление заказа на необходимую партию материала и соответствующих требований к ней; передача их в технический отдел; отделом договорной документации составляется договор с заказчиком и параллельно спецификация на производство заказа, где указываются все требования к продукции; все это передается в цех на процесс синтеза; по окончании производства отбираются образцы продукции для контроля на соответствие спецификации, которые отправляются в центральную заводскую лабораторию.

Далее проводят необходимые макро- и микроисследования. Результаты анализа формируются в виде протокола испытаний, который передается в цех производства и отгрузки готовой продукции. Сертификатчики цеха вносят данные из протокола испытаний в сертификат качества и в статистическую базу.

Контроль готовой продукции предусматривает несколько проверок. Типовая схема организации анализа следующая (рис. 2.1).

Анализ готовой продукции начинается по окончании процессов синтеза (производства) того или иного материала. Первоначально осуществляют пробоотбор, заключающийся в выборе материалов для испытаний. Следующий этап называется пробоподготовкой и представляет собой совокупность операций по подготовке пробы (образца) к основным исследованиям.

В физико-химических и химических методах часть исследуемого объекта чаще всего называют пробой. В металлургической промышленности пробой именуется марка или тип сплава, особенно в промышленности драгоценных металлов. Например, украшения производят из золотых сплавов 385-й пробы. В механических и физических способах испытаний для анализируемого предмета чаще всего используют название «образец».

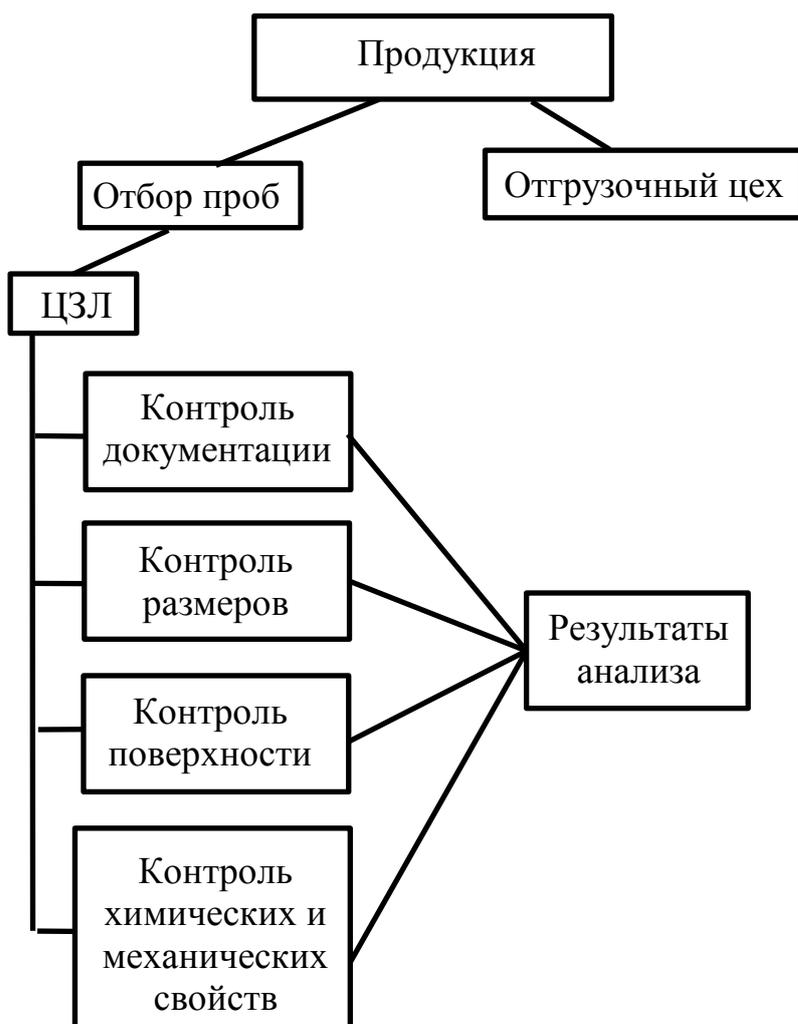


Рис. 2.1. Типовая схема организации анализа продукции

Значение слова проба по Ефремовой означает: во-первых, «проба – это проверка, испытание»; во-вторых, «предварительный экземпляр, образец» и, в-третьих, «небольшая часть чего-либо, взятая для определения качества, состава».

В аналитической химии и в физико-химических методах анализа проба – это часть анализируемого материала, отражающая его состав, или испытываемый образец, представляющий собой отобранную часть объекта исследования для анализа. Такая проба должна быть обязательно представительной. Представительность пробы заключается в точном отражении химического состава анализируемого объекта. Если исследуемое материальное тело практически полностью однородно по своему химическому составу, то в этом случае о представительности можно не упоминать. Это касается лишь хорошо перемешанных жидкостей и газов. В большинстве же случаев, а особенно для твердых тел, предметы исследований чаще всего неоднородны. Это могут быть такие

объекты анализа, как продукты и отходы металлургической и химической промышленности, рудные и нерудные полезные ископаемые, почвы, горные породы, природные воды, технологические растворы и пульпы, воздух и различные природные и промышленные газы, лекарственные препараты, сельскохозяйственные продукты и т.д.

Результаты исследований теряют свою ценность, если они характеризуют состав случайной пробы, а не среднюю совокупность элементов испытываемого материала.

Для гомогенных однофазных образцов, отбирая пробы, можно использовать определенное количество анализируемого объекта из любой его части.

Из неоднородных гетерогенных (многофазных) смесей следует обычно брать среднюю пробу (СП), из которой далее составляется аналитическая.

В научной литературе имеется несколько определений понятия «средняя проба».

Во-первых, «средняя проба – это небольшая представительная часть вещества, состав и свойства которой идентичны таковым всей массы анализируемого материала»; во-вторых, «средняя проба – это часть анализируемого объекта, небольшая по сравнению со всей его массой, средний состав и свойства которой идентичны (одинаковы) во всех отношениях по содержанию всех компонентов»; в-третьих, «средняя проба – это небольшое количество вещества, отобранное таким образом, чтобы его состав отвечал среднему содержанию анализируемого вещества»; в-четвертых, «средняя проба – это часть объединенной пробы, выделенная методом квартования для проведения полного анализа и представительно отражающая качество сырья. При этом под квартованием понимают метод отбора твердых веществ. Он заключается в смешивании проб одного и того же вещества, взятых из разных мест, рассыпание полученной смеси ровным слоем в определенном пространстве, делении последнего на четыре (кварт) части. Из них по правилу креста две, находящиеся на одной его линии убирают, но не выбрасывают, а две другие снова смешивают и квартуют. Эти последовательные операции проводят до тех пор, пока масса пробы не достигнет используемой в анализе. Её количество регламентируется ГОСТом «Правила приемки и методы отбора проб».

Такая проба обычно складывается из нескольких частичных (индивидуальных), которые обязательно отбираются в разных местах всей массы исследуемого объекта.

Количество материала в средней пробе зависит от его расхода при предполагаемых испытаниях, причем исследованию всегда должна подвергаться только одна её половина, другая же хранится в лаборатории на случай необходимости повторного анализа.

Как видно из приведенных определений, необходимо выполнение следующего требования: состав средней пробы обязательно должен быть идентичен общей совокупности компонентов всего объекта. Если это условие не выполняется, то исследование теряет всякий смысл. И второе требование СП обязательно должна отражать все положительные и отрицательные стороны исследуемого объекта, а также быть представительной.

И как уже указывалось выше, из средней пробы для гетерогенных неоднородных объектов при испытаниях обязательно берут аналитическую пробу (АП), по результатам анализа которой и судят об объекте: а именно, об его составе, структуре, свойствах и т.д. АП всегда имеет меньшую массу (объем). Из нее для выполнения анализа берут навеску, которая является определенной частью исследуемого предмета при осуществлении единичного анализа. Вес пробы в каждом отдельном методе индивидуален и определяется возможностями и инструкциями приборов, применяемых в соответствующих методиках анализа.

Аналитическую пробу получают совокупностью стадий, запланированных инструкциями. Данные операции могут очень сильно различаться в зависимости от исследуемого объекта, а именно его химсостава, размеров, массы, агрегатного состояния, свойств, реакционной способности, летучести компонентов, особенностей используемого метода анализа.

Как было показано выше, пробоотбор и пробоподготовка являются предварительными стадиями при анализе веществ, материалов и изделий. В научной литературе их совместно называют операцией опробования объекта.

В химической энциклопедии дается следующее определение: «пробоотбор или отбор проб – это начальная, наиболее трудоемкая, сложная и ответственная стадия, включающая отбор точечных (разовых, частичных, частных, единичных, первичных) проб из партии материала и их смешивание для получения объединенной (генеральной, начальной, общей, суммарной) пробы».

Здесь же далее говорится «Методики отбора проб появились вместе с методиками пробирного анализа в раннем средневековье в связи с использованием золота. Заметные успехи в этой области достигнуты в 18-ом начале 19-го веков (горные школы В.Н. Татищева на Урале, исследования М.В. Ломоносова, работы металлурга В.А. Лампадиуса в

Гёттингене). Обмен информацией о проведенных исследованиях через специальные журналы, посвященные горному делу и металлургии, успехи химии, возможности выполнения точных химических анализов самых разнообразных продуктов металлургии привели к быстрому прогрессу и научному обобщению практики отбора проб. В конце 19-го начале 20-го веков были разработаны методики, традиционно применяемые и ныне».

Отбор СП является одной из основных стадий подготовки к испытаниям. Цель пробоотбора заключается в формировании незначительного количества исследуемого объекта, в котором содержание его составляющих должно соответствовать концентрации их в множестве испытываемого предмета.

Типы пробоотбора в различных испытаниях и анализах могут быть одинаковыми, а могут отличаться очень сильно. В ходе любого исследования обычно следуют соответствующим инструкциям, которые чаще всего описывают в специальных прописях. Это могут быть технические условия и различные стандарты, одними из которых наиболее часто являются государственные – ГОСТы.

Отбор проб обычно проводят регулярно в установленные временные интервалы с использованием известных методик. Иногда это могут быть случайные проверки по приказу начальства или в чрезвычайных обстоятельствах.

Например, согласно основным документам периодичность отбора проб объектов окружающей среды (ООС) нельзя изменять. Она должна быть таковой. Атмосферный воздух – ежедневно в шестичасовой интервал, а именно, в два, восемь, четырнадцать и двадцать часов одних суток. При отборе пробы питьевой воды должно выполняться правило – периодичность определяется количеством человек, потребляющих воду из исследуемого источника. Так, если в городе проживает до 10 000 человек, то анализ воды следует осуществлять не менее двух раз в месяц. В наиболее крупных населенных пунктах необходим каждодневный отбор проб воды.

При систематическом проведении отбора проб различных ООС рекомендуется соблюдать следующую периодичность. Отбор проб атмосферного воздуха проводят ежедневно с интервалом в 6 ч., обычно в 2, 8, 14 и 20 часов. Периодичность отбора проб питьевой воды дифференцируется по численности населения, пользующегося данным источником водоснабжения. В небольших населенных пунктах (до 10 тыс. человек) достаточно проводить двухразовый отбор проб воды в месяц, а в крупных городах анализ проб воды должен осуществляться ежедневно. Пробы почвы и снега отбирают единожды в двухмесячный период. Однако, на интервал контроля за ООС влияют условия работы и их использования, поэтому в связи с этим он может быть изменен.

Отбор пробы следует проводить определенными средствами, в том числе в зависимости от агрегатного состояния. Различные твердые пробы отбирают лопатами, вилами и щупами. Так, при ручном пробоотборе используют совковые лопаты (сыпучие вещества), вилы (стружка и сено), трубчатые щупы (мелкозернистые материалы, например, мука, зерно или песок). Пробы жидкостей отбирают пипеткой или специальными пробоотборными цилиндрами с герметически закрывающимися крышками. Эти цилиндры опускают на тросе на нужную глубину (например, при изучении состава морской воды) и автоматически закрывают крышки. Пробы газов отбирают в стеклянные емкости с оттянутыми входной и выходной трубками. Эти ёмкости предварительно в течение определенного времени продувают изучаемым газом (чтобы очистить их от воздуха), а затем на газовой горелке запаивают трубки с обоих концов.

При отборе проб от больших партий различных материалов, перемещаемых, например, на ленте транспортера или по трубопроводу, широко применяют механические пробоотборники разнообразных конструкций. Часть потока опробуемого материала непрерывно или периодически направляют в емкость, накапливая в ней за определенное время объединенную пробу нужной массы. Применяют так называемый продольный и поперечный отборы точечных проб. В первом случае поток материала рассекается на ряд непрерывных полос вдоль его; в накопительную ёмкость отводится одна или несколько чередующихся полос. При поперечном отборе периодически отсекают в накопитель примерно равные порции от всей массы потока, находящейся против отсекателя.

Все чаще используют полностью автоматизированные пробоотборные установки. Например, на крупных предприятиях черной металлургии в расплавленный металл вводят спецустройство, засасывают в него около 100 г расплава, который застывает в форме диска. Горячий диск вводится в контейнер пневмопочты, где во время транспортировки охлаждается потоком воздуха и подается на автоматический фрезерный станок для зачистки поверхности. Затем диск поступает в спектрометр для атомно-эмиссионного анализа. Такая система обслуживает сразу несколько сталеплавильных печей. Её работой управляет ЭВМ.

2.2. Общие положения пробоподготовки

Объекты анализа поступают в лабораторию тщательно упакованными. Поэтому первоначально упаковку необходимо проверить. Убедившись, что упаковка не повреждена, её вскрывают и устанавливают, откуда эта проба и куда её надо направить для анализа. Далее пробу

обязательно следует зарегистрировать, т.е. в специальную пропись на страницу с соответствующей датой поступления внести запись, характеризующую пробу. Регистрация начинается с наименования объекта, откуда поступил, описания упаковки, и перенесения характеристических надписей о времени и месте отбора пробы, её составе, массе или весе, цвете, запахе и какой анализ необходим. И последней ставится подпись сотрудника, который принял пробу.

Пробоподготовка – это совокупность действий над изучаемым образцом, для перевода его в форму, наиболее подходящую для дальнейшего исследования [1, 2, 7, 9, 12].

Она является одним из главных этапов в осуществлении испытаний и имеет очень большое значение. Качественное проведение пробоподготовки в итоге окажет положительный эффект на конечные результаты. От качества образца зависит очень многое, например, повторяемость свойств материалов от пробы к пробе.

Основная задача – подготовка вещества, материалов, компонентов для определённого вида анализа. Она помогает повысить точность получаемых результатов, расширить исследуемый диапазон значений, увеличить безопасность исследования, ускорить тест, улучшить воспроизводимость и снизить погрешность результатов.

Так, в некоторых методах исследования при подготовке твердых образцов необходимо учитывать их физико-механические свойства, в частности, твердость при таких операциях как шлифование и полирование для микроскопических способов исследований.

Основными операциями пробоподготовки являются: гомогенизация, выделение анализируемых веществ, очистка и концентрирование экстракта. Их последовательность и количество зависят от вида пробы и требуемой степени очистки.

В каждом методе анализа проба исследуемого материала в соответствии с инструкцией имеет определенный вид и форму.

Этапами подготовки образцов для металлографического анализа являются: шлифовка; полировка; исследование поверхности микрошлифа до травления, само травление и после него. Возможны также другие способы подготовки образца для испытания. Например, получение реплик – отпечатка поверхности.

В титриметрических химических методах исследуемое вещество практически всегда переводится в раствор, из которого берется определенная проба.

В физико-химических испытаниях анализируемый объект чаще всего таблетруется, например, в хлориде калия либо в борной кислоте, или диспергируется в вязкую среду, например, вазелиновое масло.

Так, в ИК-спектроскопических методах вязкие жидкости снимают в виде тонкой пленки между крышками из солей хлоридов натрия NaCl или бромида калия KBr, твердые вещества переводят в пасты в вазелиновом масле, растворы помещают в разборные кюветы.

Подготовка образцов ко всем видам рентгенофлуоресцентного анализа несложная. Для проведения высоконадежного количественного исследования образец должен быть однородным и представительным, иметь массу и размер не менее требуемого методикой. Металлы шлифуются, порошки измельчаются до частиц заданного размера и прессуются в таблетки. Горные породы сплавляются до стеклообразного состояния (это надежно избавляет от погрешностей, связанных с неоднородностью образца). Жидкости и сыпучие вещества просто помещаются в специальные чашки.

Образцы для проведения испытаний отбираются согласно соответствующим стандартам или техническим условиям для тех или иных видов анализа.

Приготовление навесок из образцов объектов непосредственно для испытаний проводится с учетом свойств веществ (материалов): например, теплопроводности, теплоемкости, плотности упаковки частиц образца, размеров включенных частиц и т.п.

Примечания:

1. Если образец представляет собой гетерогенную смесь разнородных материалов, компоненты которых распределены во всем объеме случайно, то приготовление навески для испытаний проводят, исходя из опыта сохранения представительности, которая в процессе получения идентификационных характеристик оценивается статистически по нескольким параллельным испытаниям.

2. При приготовлении навески образца проводят усреднение пробы, т.е. зернистость и объем ее уменьшают размельчением и последующим делением общего объема пробы на части.

3. Для материалов, состоящих из нескольких частей, например ковровых покрытий или многослойных материалов, используют метод стратификации, т.е. разделение продуктов на однородные части и последующий анализ каждой с проведением параллельных испытаний по соответствующему ГОСТу, например, ГОСТ Р 52361.

Масса, форма и размер навески образцов для испытаний выбираются в зависимости от типа используемого прибора, при этом характеристики стандартов фиксируются в протоколе в соответствии с определенным приложением.

В соответствующем стандарте на тот или иной метод исследований приводятся рекомендуемые характеристики навесок для некоторых видов веществ (материалов), например, при идентификации материалов, веществ и средств огнезащиты методами термического анализа:

– однородные композиционные вещества (материалы) и огнезащитные составы – масса от 1 до 20 мг, толщина от 0,2 до 2 мм, форма – пластина, диск, кольцо;

– ворс ковровых покрытий, нити, волокна – масса от 1 до 20 мг, при этом рекомендуется использование специальных капсул и других приспособлений для удерживания навесок образцов от расползания; идентификатор – объект, впервые прошедший термоаналитические испытания и получивший идентификационные характеристики (опорное значение по ГОСТ Р ИСО 5725, часть 1, пункт 3.5).

– вспучивающиеся огнезащитные покрытия – в форме диска (пластины, кольца) толщиной от 0,2 до 1 мм и массой от 3 до 20 мг, при этом необходимо учитывать увеличение объема образца во время испытаний и не допускать перелива образца из тигля;

– древесина сосны, обработанная пропиточным составом, – в форме пластины, диска, мелкой стружки, слой с поверхности толщиной от 0,5 до 1 мм.

Перед испытаниями проводят калибровку оборудования на стандартных образцах, прилагаемых к данному типу приборов, в соответствии со стандартами.

Стандартные образцы выбираются для каждого метода анализа с учетом рекомендаций соответствующего ГОСТа или ИСО.

Вопросы для самопроверки

1. Проба и ее виды.
2. Что такое средняя проба и когда она отбирается?
3. В чем заключается представительность пробы?
4. Что такое навеска образца?
5. Чем руководствуются во время анализа при отборе пробы?
6. Какими способами выполняют пробоотбор?
7. Дайте определение процесса пробоподготовки.

8. Покажите, в чем заключаются общие принципы подготовки пробы к анализу.

9. Какие задачи ставятся перед пробоподготовкой?

10. Охарактеризуйте основные этапы пробоподготовки.

3. ИНСТРУМЕНТАЛЬНЫЕ (ФИЗИЧЕСКИЕ И ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ) МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

3.1. Общие положения

Как уже было отмечено выше, четкого разделения между физическими и физико-химическими методами анализа (ФХМА) не существует. Данные способы исследований в своих методиках применяют многие физические явления, которые зависят от химической природы объекта. Деление этих методов связано с типом используемых объектов: так физические применяют свойства, не связанные с химическими превращениями, а в ФХМА употребляются их различные проявления. Совместно эти способы часто, а особенно в зарубежных информационных источниках, именуют инструментальными. Это связано с тем, что ими в процессах анализа используются различные средства измерений [1, 2, 4 – 7, 12, 15, 21].

Данные методы обладают своими индивидуальными теориями. Их основу (фундамент) составляют взаимодействия объектов исследований с различными видами энергии, вызывающими модификации того или иного их свойства (например, оптическая плотность, электро- и теплопроводность и т.п.). Данное изменение используется в качестве аналитического сигнала. Фиксируя последний и обрабатывая результаты анализа, получают необходимые сведения об исследуемом объекте.

Преимуществами данных методов являются малые пределы обнаружения ($1-10^{-9}$ мкг) и продолжительность, высокие чувствительность и селективность, низкая предельная концентрация до 10^{-12} г/мл, возможность автоматизации всех операций анализа и его проведение без разрушения образца (недеструктивный или неразрушающий).

По сравнению с химическими методами к несовершенствам инструментальных способов относятся невысокая воспроизводимость; большие погрешности измерений, составляющие $\pm 0,5$ %; использование сложного и дорогого оборудования, что делает дорогостоящим и сам анализ.

3.2. Принципы классификации и виды методов.

Краткая характеристика

Существует большое количество признаков, по которым можно классифицировать используемые физико-химические методы. Самыми широкоприменяемыми являются способы, основу которых составляет тип и количество образующейся энергии при взаимодействии вещества с электромагнитным излучением и ответ объекта на это воздействие [1, 2, 4–7, 12, 13, 15, 21]. По этим признакам ФХМ классифицируют на электрохимические, спектральные, тепловые и хроматографические (табл. 3.1).

Таблица 3.1.

Классификация методов исследования по типу образующейся энергии и ответ объекта на это воздействие

Энергия	Исследуемое свойство	Используемый способ	Группа методов
1	2	3	4
Поток электронов (электрохимические процессы в растворах и на электродах)	Напряжение, потенциал	Потенциометрия	Электрохимические
	Ток поляризации электродов	Вольтамперометрия, полярография	
	Сила тока	Амперометрия	
	Сопротивление, проводимость	Кондуктометрия	
	Импеданс (сопротивление переменному току, ёмкость)	Осциллометрия, высокочастотная кондуктометрия, Фарадеевский импеданс	
	Количество электричества	Кулонометрия	
	Масса продукта электрохимической реакции	Электрогравиметрия	
	Диэлектрическая проницаемость	Диэлкометрия	

1	2	3	4
Электромагнитное излучение	Инфракрасная, видимая и ультрафиолетовая части спектра $\lambda = 10^{-3} - 10^{-8}$ м	Оптические (ИК-спектроскопия, атомно-эмиссионный, атомно-абсорбционный, фотометрия, люминисцентный, турбидиметрия, нефелометрия)	Спектральные
	Рентгеновская область спектра $\lambda = 10^{-8} - 10^{-11}$ м	Рентгеновская фотоэлектронная, Оже-спектроскопия	
	Времена релаксации и химический сдвиг	Спектроскопия ядерномагнитного и электронного парамагнитного резонанса	
Теплота	Температура	Термический	Тепловые
Энергия химических и физических (вандерваальсовых) сил взаимодействия	Количество теплоты	Термогравиметрия Калориметрия	Хроматографические
	Энтальпия	Термометрический (энтальпиметрия)	
	Механические свойства	Дилатометрия	
	Электро- и теплопроводность, ток ионизации	Газовая, жидкостная, осадочная, ионообменная, гельпроникающая хроматография	

Существуют способы исследований, которые основаны на других физических эффектах и явлениях. Их также можно объединить в одну группу, а именно по различным признакам.

Первым в ней является метод, использующий дифракцию рентгеновских лучей при контакте их с анализируемым веществом или материалом. Этот способ называют *рентгенографическим*. Он позволяет установить структуру любого кристаллического вещества и её параметры. Основой *атомно-ионизационного* метода служит фиксация формирования электрических зарядов при ионизации атомов или молекул газа, просвечиваемого лазером. *Нефелометрический* способ применяет явление

рассеяния света взвешенными частицами. Поглощение рассеянного света употребляется в *турбидиметрическом* анализе. *Рефрактометрический* метод использует явление рефракции (преломления) направления распространения излучения при переходе из одной среды в другую. Данный способ относится к непрямым. Его результатом является зависимость показателя преломления лучей от концентрации компонентов. И последний – *денсиметрический* метод, также принадлежит к косвенным. В нем употребляют зависимость определяемой плотности вещества от его концентрации. Исследования выполняют, применяя приборы денсиметры – ареометры. Поэтому данный способ и назван денсиметрическим.

Все физико-химические методы подразделяются на прямые и косвенные. Прямые способы для установления содержания анализируемого объекта применяют связь аналитический сигнал → численный параметр (масса, концентрация), используя соответствующие математические соотношения между ними. Косвенные методы употребляют аналитический сигнал в качестве индикатора окончания химического взаимодействия. При этом количество исследуемого объекта, вычисляют по закону эквивалентов.

По применению эталонов ФХМ делят на безэталонные и эталонные.

Количество безэталонных методов незначительно. Это связано с тем, что любое исследование – это комплекс непростых последовательных операций. Каждая из них зависит от различных факторов. Одновременно учесть их совместное влияние очень трудно. Поэтому в ходе исследований используют индивидуальные методики, которые разрешают опытным путем устанавливать данные воздействия.

Чаще всего используют эталонные методы, в которых применяют образцы веществ или материалов с правильно установленной концентрацией искомого объекта. В качестве эталонов используют стандартные образцы, произведенные в промышленности или изготовленные в той или иной лаборатории только для данного анализа. Такие эталоны называют образцами сравнения. Химически чистые соединения, в которых общее содержание примесей не превышает 0,05 %, употребляемые в качестве эталонов, называют стандартными образцами (веществами) сравнения.

В ходе анализа в исследуемом образце и эталоне определяют необходимый объект, сравнивают полученные результаты и по известному содержанию его в эталоне рассчитывают количество в испытуемом объекте.

Вопросы для самопроверки

1. Укажите, какие две группы методов исследования объединяют в инструментальные и почему их так называют.
2. Охарактеризуйте каждый из способов, входящий в инструментальные.
3. Покажите, какова роль инструментальных методов в исследовании материалов и процессов.
4. Укажите положительные и отрицательные стороны этих способов.
5. Отметьте, в чем заключаются отличия физических и физико-химических методов от химических.
7. Перечислите и охарактеризуйте признаки классификации инструментальных способов, применяемых для исследования.
8. Покажите, какие типы методов соответствуют принятой классификации и почему.

4. СПЕКТРОСКОПИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ.

4.1. Общая характеристика, основные этапы развития спектроскопии

Спектр (лат.) – комплекс линий или полос, описывающих колебания того или иного компонента, следующих друг за другом в соответствующем порядке.

Спектральный или спектроскопический анализ (СА) это физический или физико-химический метод установления химического состава и строения соединения, основанный на рассмотрении различных спектров атомов или молекул [2, 4–7, 12, 13, 15, 18].

Любой химик знает, что внесение в пламя газовой горелки солей многих щелочных и щелочноземельных металлов, вызывает появление яркого свечения различных цветов. Это явление было открыто в 1860 году физиком Г.Р. Кирхгофом и химиком Р.В. Бунзеном. Они установили, что внесение любой соли одного и того же металла в пламя горелки приводит к появлению линии одинакового свечения. При введении же смеси солей нескольких металлов в пламени одновременно появлялись линии разной окраски, соответствующие определенному металлу. Так был открыт новый метод определения химического состава вещества – спектральный анализ. Кирхгоф и Бунзен установили, что спектр каждого металла строго постоянен. Обнаружение новых незнакомых линий в красной и голубой областях в спектрах некоторых образцов было объяснено ими

присутствием примесей неизвестных в то время металлов. Действительно, таким образом удалось выделить два новых щелочных металла. Так, с помощью спектрального анализа были открыты рубидий по тёмно-красным и цезий по ярко-синим линиям в спектре. Дополнительно, литий и его соли придают окраске пламени кармино-красный или оранжево-красный цвет; натрий и его соли – желтый, а калий и его соли – фиолетовый цвет.

Позднее другими учеными этим методом были открыты таллий, индий, галлий и гелий. Последний был обнаружен при анализе спектра Солнца. Спектроскопическим методом было открыто всего 24 химических элемента.

4.2. Электромагнитное излучение и его природа.

Основные законы поглощения, испускания и рассеяния света

Спектр вещества образуется при взаимодействии с электромагнитным излучением (ЭИ) или светом. Фактически можно сказать, что основой спектрального анализа является исследование света. Как известно из физики свет имеет двойственную природу – это или волна или элементарная частица. Поэтому некоторые свойства света, в частности, его распространение разбираются с позиций волновой теории. Такие явления как поглощение или испускание света исследуют, рассматривая его как поток элементарных частиц.

Луч света (излучения), падая на границу раздела двух сред, преломляется или отражается от неё. В обоих случаях падающий и отраженный (преломленный) лучи лежат в одной плоскости и подчиняются каждый соответствующему закону. Так при преломлении наблюдается сложная зависимость угла преломления от угла падения, которая выражается постоянным отношением их синусов, называемым показателем преломления. При отражении угол падения равен углу отражения.

Следующим свойством света, используемым в спектральном анализе, является его разложение или рассеяние, называемое дисперсией. Оно выражается в зависимости показателя преломления вещества от длины волны (или частоты) излучения.

Интерференция света (волны) – это взаимное усиление или ослабление интенсивности излучения (лучей) при наложении. Данное явление наблюдается, когда лучи от одного источника фокусируются в одном месте. Интерферировать могут любые волны – звуковые,

электромагнитные и даже волны, образующиеся на поверхности воды. Яркий пример интерференции, наблюдающейся в естественных условиях – это образование радужной окраски тонких пленок (мыльных пузырей, пленок бензина или масла на поверхности воды). Эффектный образец из практики термической обработки – это цвета побежалости на поверхности металла, являющиеся результатом интерференции света на тонких пленках оксидов. При освещении пленки белым светом для некоторых длин волн выполняется условие максимума отражения, а для некоторых – минимума, поэтому пленка кажется окрашенной (например, цветные пленки масла на поверхности воды).

Дифракция света – это совокупность явлений, наблюдающихся при распространении волн в среде с резко выраженной оптической неоднородностью. Например, при прохождении света через отверстия в экранах, вблизи границ непрозрачных тел и т.п. В более узком смысле под дифракцией понимают огибание волной встречных препятствий, соизмеримых размерами с длиной волны, т.е. отклонение от законов геометрической оптики. Поэтому под дифракцией также можно понимать отклонение (рассеяние) лучей (излучения) в одной и той же среде от основного направления. Она отмечается при прохождении света через небольшие отверстия. Различают два вида дифракции волн: дифракцию Френеля в сходящихся лучах и дифракцию Фраунгофера в параллельных лучах. Другими словами Френель рассматривал дифракцию сферических волн, а Фраунгофер – плоских.

Все спектроскопические методы устанавливают корреляцию между интенсивностью излучения и его частотой ν или длиной волны λ .

Излучение имеет очень большой интервал энергий (E) и составляет от десятков мегаэлектрон-вольт (гамма-излучение) до тысячных долей электрон-вольта в радиочастотном диапазоне.

Теоретическими положениями, используемыми в спектроскопических исследованиях, являются законы Больцмана, Бугера-Ламберта-Бера, Мозли, Вульфа-Брегга, условие Лауэ, эффект Зеемана, правила частот Бора, Стокса-Ломмеля и другие.

Согласно известному правилу частот Бора (4.1), где c – скорость света, определяемая из соотношения $c = \lambda\nu$ и имеющая величину $3 \cdot 10^8$ м·с⁻¹, h – постоянная Планка, равная $6,62 \cdot 10^{-34}$ Дж·с⁻¹, каждой области энергии соответствует свой диапазон частот ν (единица измерения – герц, Гц) или длин волн λ (единицы измерения: микрометр – 1 мкм = 10^{-6} м, нанометр – 1 нм = 10^{-9} м, ангстрем – 1 Å = 10^{-10} м).

$$h = \Delta E c = (E_2 - E_1) \lambda \nu_{1,2} \quad (4.1)$$

Наиболее часто применяют первую из них. Таким образом, рабочим интервалом частот электромагнитного излучения спектрального анализа является 10^{19} Гц (гамма-лучи) – 10^6 Гц (радиоволны). А это соответствует диапазону длин волн от $(1-3) \cdot 10^{-14}$ до $(1-200)$ м.

В связи с этим в спектроскопических методах применяются различные источники излучения и физические свойства.

Переходы с одного уровня энергии на другой подчиняются «правилам отбора». Поэтому не все они возможны. Однако для идентификации соединения, вещества или материала необходимы не только разницы энергий, а также их модификации, связанные с изменением состава или воздействием других факторов.

Одним из основных и используемых практически всеми спектроскопическими методами является обобщенный закон Бугера-Ламберта-Бера, который часто называют просто законом Бера. Он включает два закона. Первый – относительное количество энергии светового потока, поглощенного средой, не зависит от интенсивности излучения. Второй – каждый поглощающий слой одинаковой толщины поглощает равную долю проходящего через эти слои монохроматического светового потока. Поглощение монохроматического потока световой энергии прямо пропорционально числу молекул поглощающего вещества или оптическая плотность прямо пропорциональна концентрации вещества и толщине поглощающего слоя. Данный закон в равной степени применим для излучений с частотами от инфракрасных до ультрафиолетовых.

Его математическое выражение записывается формулой (4.2), где I и I_0 – интенсивности потоков соответственно прошедшего и падающего; ϵ_λ – молярный коэффициент поглощения при данной длине волны; l – толщина поглощающего слоя; C – концентрация поглощающего вещества, моль/дм³.

$$I = I_0 \cdot 10^{\epsilon_\lambda \cdot l \cdot C} \quad (4.2)$$

Или в логарифмической форме (4.3), где $\lg(I_0/I) = A$ или D – оптическая плотность, которая характеризует поглощающую способность вещества.

$$\lg I = \lg I_0 - \epsilon_\lambda l C; \lg(I_0/I) = \epsilon_\lambda l C \quad (4.3)$$

В аналитической практике эту величину называют поглощением или светопоглощением и обозначают буквой A . Для раствора поглощающего вещества при постоянных концентрациях и толщине поглощающего слоя она зависит от длины волны. Серию аналитических определений выполняют при постоянной толщине поглощающего слоя.

Условия выполнения закона и отклонения от него в спектроскопических исследованиях, особенно при спектрофотометрических, очень хорошо описаны в различных литературных источниках, в том числе в [12].

В дифракционных методах измеряют зависимость интенсивности рассеянного излучения от угла рассеяния q , то есть функцию $I(q)$. При этом длина волны после рассеяния не изменяется. Имеет место так называемое упругое рассеяние. В основе дифракционных методов лежит простое соотношение для длины волны и расстояния между рассеивающими атомами r : $\lambda \# r$.

4.3. Классификация спектроскопических методов

По получаемой картине различают линейчатые, полосатые и непрерывные спектры. Линейчатые или линейные спектры дают атомарные или атомные вещества. Полосатые спектры характерны для молекулярного анализа. Непрерывные спектры образуются при облучении вещества рентгеновским излучением.

По интервалу длин волн спектры бывают коротковолновые или гамма-излучение ($\lambda = 10^{-10} - 10^{-9}$ см; $10^{-2} - 10^{-1}$ Å; $10^{-3} - 10^{-2}$ нм), рентгеновские ($\lambda = 10^{-9} - 10^{-7}$ см; $10^{-1} - 10$ Å; $10^{-2} - 1$ нм), ультрафиолетовые (УФ) и видимые ($\lambda = 10^{-7} - 10^{-4}$ см; $10 - 10^4$ Å; $1 - 10^3$ нм), инфракрасные (ИК) ($\lambda = 10^{-4} - 10^{-1}$ см; $10^4 - 10^7$ Å; $10^3 - 10^6$ нм) и микроволновые или радиоизлучения ($\lambda = 10^{-1} - 10^5$ см). В связи с этим спектральные методы исследования в зависимости от рассматриваемой области спектра имеют соответствующее ему название.

Самое коротковолновое (гамма-лучи) излучение соответствует ядерным процессам и применяется гамма-спектроскопией (ядерным гамма-резонансом), которая основана на эффекте резонансного поглощения ядерными остовами γ -квантов. Данный способ дает возможность определить характер распределения электронной плотности в соединении, установить его строение, степень окисления атомного остова в молекуле, полярность соединения. Большое значение он имеет в нахождении концентрации и состояния компонентов руд и минералов, а также при выявлении различных стадий химических реакций и процессов. Наиболее часто он применяется в физике твердого тела.

Рентгеновское излучение формируется при квантовых переходах внутренних электронов атомов и молекул и используется в рентгеноспектральном и рентгенографическом анализах. Эти методы

позволяют установить химический состав веществ (материалов), а также их структуру (вид кристаллов и тип структурного составляющего).

Спектрофотометрический метод основан на взаимодействии вещества с ЭИ в УФ и видимой областях спектра, которое отвечает квантовым переходам внешних (валентных) электронов атомных остовов молекул. Он позволяет исследовать интенсивно окрашенные, различные по химической природе соединения и материалы, а также изучать кинетику их процессов получения.

Видимая и инфракрасная области спектра являются основой колебательной спектроскопии, использующей колебания атомных остовов в молекулах и вращение молекул. Она дает возможность исследовать состав, симметрию, наличие тех или иных групп в молекулах веществ различного агрегатного состояния. Иногда в литературе способы, употребляющие УФ-, видимую и ИК-области спектров, объединяют и называют оптической спектроскопией.

Микроволновая или радиоспектроскопия использует радиоизлучение, соответствующее спиновым переходам электронов и ядер. Среди данных методов большое значение имеют резонансные способы магнитной радиоспектроскопии – ядерный магнитный резонанс (ЯМР) и электронный парамагнитный резонанс (ЭПР). Их фундаментом является то, что в соединении, помещенном в сильное магнитное поле, индуцируются энергетические уровни соответственно ядер и электронов, отвечающие изменению их спинов.

Метод ядерного магнитного резонанса основан на взаимодействии внешнего магнитного поля с ядрами, имеющими магнитный момент, такими как ^1H , ^{13}C , ^{15}N , ^{19}F , ^{29}Si , ^{31}P , для которых спиновое квантовое число равно $1/2$, а также для ряда ядер со спиновым квантовым числом, большим $1/2$. В методиках ЯМР есть много возможностей определять химическое строение веществ, конформации молекул, эффекты взаимного влияния, внутримолекулярные превращения и т.п.

Одним из широкоиспользуемых способов является спектроскопия электронного парамагнитного резонанса. Фундаментом её служит применение излучения микроволнового интервала длин волн. Данным методом можно анализировать лишь вещества, имеющие в электронной структуре неспаренные электроны, т.е. парамагнитные. Однако это отступление не уменьшает значение данного способа для анализа веществ и материалов в химии, технологии и материаловедении. Он позволяет определять природу химических соединений, их магнитные свойства (диа-, пара-, ферро- и антиферромагнетизм), а также исследовать механизм

различных химических превращений и взаимодействий. В рамках этого метода существуют как самостоятельные протонный и ядерный парамагнитные резонансные способы.

В зависимости от природы вещества и вида его воздействия на излучение происходит испускание, поглощение, рассеяние или люминесценция последнего, образуется соответствующий этому спектр и вид спектрального анализа.

Спектр, характеризующий виды излучений, испускаемые веществом в нагретом состоянии, называют эмиссионным (испускания). Спектральный метод также соответственно эмиссионный.

Абсорбционным является спектр соединения, формирующийся при поглощении испускаемого излучения. Соответствующий ему способ исследования является спектральным абсорбционным. Он включает спектрофотометрический, в основе которого лежит исследование спектров поглощения веществ в определенной волновой области. Вторым методом является фотокolorиметрический, который рассматривает спектры поглощения окрашенных веществ.

Данные способы в основном применяют поглощение ЭИ в УФ-, видимой и ИК-областях. Самые распространенные – в видимой с λ 400–800 нм.

В основе комбинационного лежит рассеяние любых по агрегатному состоянию веществ, которые возбуждаются световым монохроматическим излучением некоторых полос ртутной лампы. Этот спектроскопический метод называют комбинационным рассеянием.

Люминесцентным именуют спектр, который представляет собой свечение, образуемое под воздействием УФ-излучения или катодных лучей. Способ, использующий такой спектр, называют люминесцентным.

Рентгеновский спектр характерен обычно для атомов, формирующихся при трансформациях внутренних электронов. Он лежит в основе рентгеновского спектроскопического анализа.

Радиоволновым называют спектр, образующийся при поглощении молекулами излучения в микро- и радиоволновом диапазонах (больше 1 мм). Это спектроскопические резонансные методы – ЭПР и ЯМР.

В зависимости от типа регистрации спектров методы подразделяют на визуальные, фотографические и электрические.

Визуальными являются способы исследования, в которых наблюдение спектра производят с помощью человеческого зрения (глаза). Средняя спектральная чувствительность глаза имеет максимум при длине волны 550 нм для желто-зеленого цвета. Они применяют лишь для анализа

спектров в видимой и УФ-областях с длинами волн от 400 до 800 нм. При этом используют самое простое оборудование, выбираемое в зависимости от области регистрируемого спектра. Для видимой области употребляют спектрометры: стилоскопы и стилометры, в УФ-области – флуоресцирующие экраны. Основой является визуальное сопоставление линий анализируемого объекта и стандарта по их интенсивности (яркости), а также можно установить самую сильную. Этот способ является достаточно быстрым, но не очень точным.

Фотографические методы для фиксации спектров употребляют светочувствительные материалы – пластинки или пленки, содержащие в своем составе галогениды серебра. Основу этих способов составляет процесс их химического превращения в свободное серебро (почернение пленки или пластинки). Регистрация спектра производится спектрографами. Они фиксируют спектр лишь до 1000 нм. Поэтому их также применяют только в видимой и УФ-областях. По степени почернения изображения полос спектра определяют их интенсивность. Эти методы менее быстрые, но более точные.

В электрических методах для регистрации спектра используется взаимосвязь электрических и других свойств оборудования. В зависимости от применения основных эффектов данные способы подразделяют на фото- и термоэлектрические. Методы, использующие фотоэффекты, называют фотоэлектрическими. При этом в зависимости от применяемого фотоэффекта употребляют различные приборы, а именно внешний – вакуумные фотоэлементы и фотоумножители; внутренний – фотосопротивления и фотогальванический – фотоэлементы с запирающим слоем. Фотоэлектрические способы регистрации приемлемы для оптических спектроскопических анализов. Они используются для ультрафиолетовой, видимой и ближней инфракрасной областей спектра. Эти методы относятся к непосредственным или прямым.

В основе термоэлектрических способов лежат термоэффекты. Как и в первом случае, применяемая аппаратура определяется типом эффекта: термоэлектрический, регистрация разности температур – термометры; изменение электросопротивления в зависимости от температуры – болометры и повышение давления газа при нагревании – оптико-акустические приемники.

Термоэлектрические способы в основном употребляются для фиксации спектров в ИК-области и особенно в далекой.

Любой спектральный анализ состоит из следующих основных этапов:

- получение спектра исследуемого объекта;
- определение длины волны спектральных линий и их идентификация, т.е. к какой группе, радикалу или элементу она относится (качественный анализ);
- измерение интенсивности полученных спектральных линий, а особенно характеристических. Это дает возможность установить концентрацию основных компонентов (количественный анализ).

4.4. Оборудование спектрального анализа.

Общая характеристика, классификация и конструкция

Схема установки любого спектроскопического анализа включает источник излучения (атомизатор или возбудитель), спектральный аппарат – спектрометр, приемник (детектор) излучения и регистрирующее устройство.

4.4.1. Атомизаторы и возбудители. Спектральные аппараты.

Приемники и распределители излучения

Атомизаторы и возбудители. Вещество излучает свет в возбужденном состоянии при воздействии на него дополнительной энергией, а отдает эту избыточную энергию в виде света при возврате в обычное состояние.

В данном случае используют лишь свет, который излучается телом в газообразном состоянии. Поэтому анализируемый объект всегда требует перевода в газ или пар, т.е. испарения или возбуждения. Эти операции обычно проводят в источниках света – атомизаторах или возбудителях.

Источниками света в спектральном анализе чаще всего являются высокотемпературные пламена, плазматрон, высокочастотная индуктивно-связанная плазма, электрическая дуга различного типа (постоянного тока, низковольтная активизированная переменного тока), высоковольтная конденсированная искра, газоразрядные трубки пониженного давления, сверхвысокочастотный микроволновой разряд и полый катод. Последние получают в соответствующих генераторах [13].

Пламена. Пламя является одним из самых стабильных атомизаторов, используемых в атомно-абсорбционном, флуоресцентном и эмиссионном спектральном анализе. Устройство, подающее пробу в пламя, и горелка составляют пламенный атомизатор. Горелки работают на горючих смесях определенного состава (табл. 4.1).

Состав и некоторые параметры горючих смесей

№ п/п	Горючий газ	Окислитель	Температура пламени, °К	Скорость распространения фронта горения, см/с
1	Пропан	Воздух	2 200 (холодное)	-
2	Ацетилен	Воздух	2 400 (холодное)	266
3	Водород	Воздух	2 320 (холодное)	440
4	Ацетилен	Закись азота	2 950 (горячее, восстановительное)	180
5	Водород	Кислород	3 033 (горячее)	3 680

В зависимости от условий выхода газов из горелки пламена бывают турбулентные и ламинарные. Первые формируются при смешивании горючего газа и окислителя прямо на выходе. Вторые получают предварительным смешиванием в камере перед поступлением в горелку. Пламена также классифицируют на высоко- и низкотемпературные (по температуре); восстановительные и без восстановительной атмосферы. В восстановительных пламенах существует избыток углерода, который является хорошим восстановителем оксидов.

Полное описание работы источников света [электрическая дуга различного типа (постоянного тока, низковольтная активизированная переменного тока), искры высоковольтная конденсированная и низковольтная, газоразрядные трубки пониженного давления, сверхвысокочастотный микроволной разряд, и полый катод] с приведением принципиальных схем и основными характеристиками очень хорошо даны в работе [13].

В проведении любого спектрального анализа выделение излучения каждого составляющего выполняют, используя специальное оптическое оборудование – спектральные аппараты, называемые спектрометрами. В них лучи света с разной длиной волны отделяются друг от друга и образуют одну линию или полосу. Их количество в спектрометре и источнике излучения одинаково.

Способ наблюдения спектра определяет тип и конструкцию спектрометров, основным элементом которых является призма или

дифракционная решетка, с помощью которых разделяют световые лучи по длине волны [4, 13].

Призма. В 1672 году Исаак Ньютон, используя призму, провел эксперимент по разложению белого цвета.

Из физики (оптики) известно, что падающий луч света при прохождении через призму преломляется и далее разлагается на составляющие.

Призмы можно изготавливать из различных материалов. Однако при их выборе следует знать такие свойства, как прозрачность, однородность, прочность, устойчивость во влажной атмосфере, дисперсию в рабочем спектральном диапазоне и др. Таких материалов существует достаточно много. Но наилучшим из них является стекло. В процессе варки стекла варьируя состав реакционной массы, можно получать продукт с необходимыми оптическими параметрами. Так практически все стекла обладают высокой способностью поглощать свет в коротковолновой области меньше 360 – 400 нм, а также дисперсией, в том числе для фиолетового и синего участков спектра. Флинты – это стекла, содержащие в своем составе оксиды свинца и бария. При большой концентрации этих оксидов они являются тяжелыми. Все флинты и особенно тяжелые имеют высокий показатель преломления, достигающий значения 1,9; и очень большую дисперсию. Чуть меньшими этими показателями обладают стекла типа крон. Однако их плюс хорошая прозрачность особенно для коротких волн. Стекла, используемые для производства оптической аппаратуры, имеют хорошие механические и химические свойства. Так они хорошо поддаются шлифованию, стойки к воздействию внешних факторов, хорошо склеиваются.

Для призм, работающих в УФ-области, используют кварц разных видов: кристаллический или плавленый. Для видимой области также можно применять кварцевые призмы. Однако они имеют очень маленькую дисперсию по сравнению со стеклянными.

Призмы, которые должны работать в области вакуумного УФ – длины волн 110–125 нм, производят лишь из природного флюорита – фторида кальция (CaF_2) или фтористого лития (LiF). И далее для близкой инфракрасной области до 3 мкм – оптические стекла, до 5,5 мкм – фтористый литий, который, имеет большую дисперсию, хлористый натрий – до 15 мкм и бромистый калий – до 25 мкм, более далёкая ИК-область – бромистый и йодистый цезий.

Дифракционная решетка имеет достоинства перед призмой. Её можно применять там, где нет материалов для призм.

Дифракционная решетка представляет собой деталь из оптического материала, на которую нанесено очень большое количество узких щелей-

штрихов, равных по ширине. Расстояния между штрихами называют постоянной решетки и обозначают буквой d . Они всегда должны быть одинаковыми. Ширина каждой щели чуть выше длины световой волны в рабочей области спектра.

В настоящее время широко применяются отражательные дифракционные решетки, на зеркальной поверхности которых нарезают штрихи. Поверхность, предназначенную для нарезки, предварительно покрывают тонким слоем металла (алюминием – он хорошо отражает свет в видимой и УФ-областях), а затем полируют. Нарезку производят очень точными делительными машинами с алмазным резцом. Штрихи – это щели, а незатронутые места – непрозрачные части между ними. Нарезку можно провести так, что большая часть света будет проходить по определенному направлению (угол блеска). Соответствующий участок спектра в определенном порядке будет наиболее интенсивным.

Для работы в вакуумном ультрафиолете очень часто решетки нарезают прямо на стекле. В этой области оно практически имеет такую же отражательную способность, что и у алюминия. Но при этом стекло наиболее стойко к химическим воздействиям.

Стандартные решетки имеют 600 или 1 200 штрихов на миллиметр. При ширине заштрихованной зоны в 10 см общее число штрихов составляет 60 000 или 120 000. Решетки, которые предназначены для работы в ИК-области, более грубы. Они имеют 200 штрихов на 1 миллиметр. Их часто защищают слоем золота, которое хорошо отражает в этой области и не корродирует.

Достаточно часто используют решетки, которые нарезаны на сферической поверхности вогнутого зеркала с большим радиусом кривизны. Такая решетка не только разлагает свет, но и фокусирует его. Это особенно важно в тех случаях, когда нет прозрачных материалов для изготовления объективов.

4.5. Строение атома и происхождение атомных спектров

Из химии и физики мы знаем, что в состав атомарного вещества входят положительно заряженное ядро и вращающиеся вокруг него отрицательные электроны. Масса атома определяется таковой ядра. Атом – это частица, которая не имеет заряда. Число положительных и отрицательных зарядов в нем равны и компенсирует друг друга. Количество электронов у разных атомов различно и соответствует числу ядер, которые равны порядковому номеру элемента в периодической системе Д.И. Менделеева.

Энергия связи внешних электронов с ядром составляет единицы или десятки электрон-вольт. Система уровней, которая приводит к появлению линейчатых спектров в оптической области, целиком зависит от движения электронов в атоме.

Вспомним, что состояние каждого электрона в атоме характеризуется четырьмя основными квантовыми числами n , l , m и s . Электроны в атоме обладают различной энергией. В соответствии с этим они находятся на разных расстояниях от ядра и образуют энергетические уровни или слои. Их число равно номеру периода, в котором располагается атомное вещество. Данные уровни определяются главным квантовым числом n , которое принимает значения от 1 до ∞ . При этом значение $n = 1$ соответствует слою с наименьшей энергией, которая растет с повышением n . Для каждого уровня возможно несколько электронов N , а именно их количество равно удвоенному квадрату номера слоя, т.е. $N = 2n^2$. Рядом с ядром имеется область, в которой располагаются электроны. Она называется орбиталью и представляет собой ограниченную часть, соответствующую определенной объемной геометрической фигуре. Форму и тип её характеризует орбитальное квантовое число l . Значение его зависят от n и принимает величины 0, 1, 2, 3, ... $n-1$. Им соответствует определенный тип орбитали, который в зависимости от числа l обозначают буквами s , p , d , f . Положение орбитали в пространстве определяется магнитным квантовым числом m . Его величины зависят от l и принимают значения от $-l$ до $+l$, т. е. $\pm l, \pm(l-1) \dots 0$. Для каждого значения l возможны $2l + 1$ чисел m и, следовательно, различных состояний электрона. И последнее квантовое число – это спиновое s . Оно характеризует направления вращения электронов вокруг своей оси и соответственно этому имеет два значения $\pm 1/2$, $s = +1/2$ – спин электрона располагается по полю, а при $s = -1/2$ – против него. Согласно принципу Паули, атом не может иметь двух и более электронов, все квантовые числа которых одинаковы.

Одно атомарное вещество всегда обладает одинаковым набором возможных значений внутренней энергии. Переход электрона этого вещества из одного квантового состояния в другое определяется скачкообразным изменением его энергии. Действительно, при переходе из одного энергетического состояния в другое излучается только один квант света, а каждая спектральная линия образована громадным числом одинаковых фотонов, излученных разными ядерными остовами этого вещества. Поэтому любая спектральная линия (фотоны с одинаковой энергией) появляется при переходе из одного энергетического состояния в

другое. Энергию квантовых состояний и перемещение электронов с одного уровня на другой можно изобразить графически (рис. 4.1).

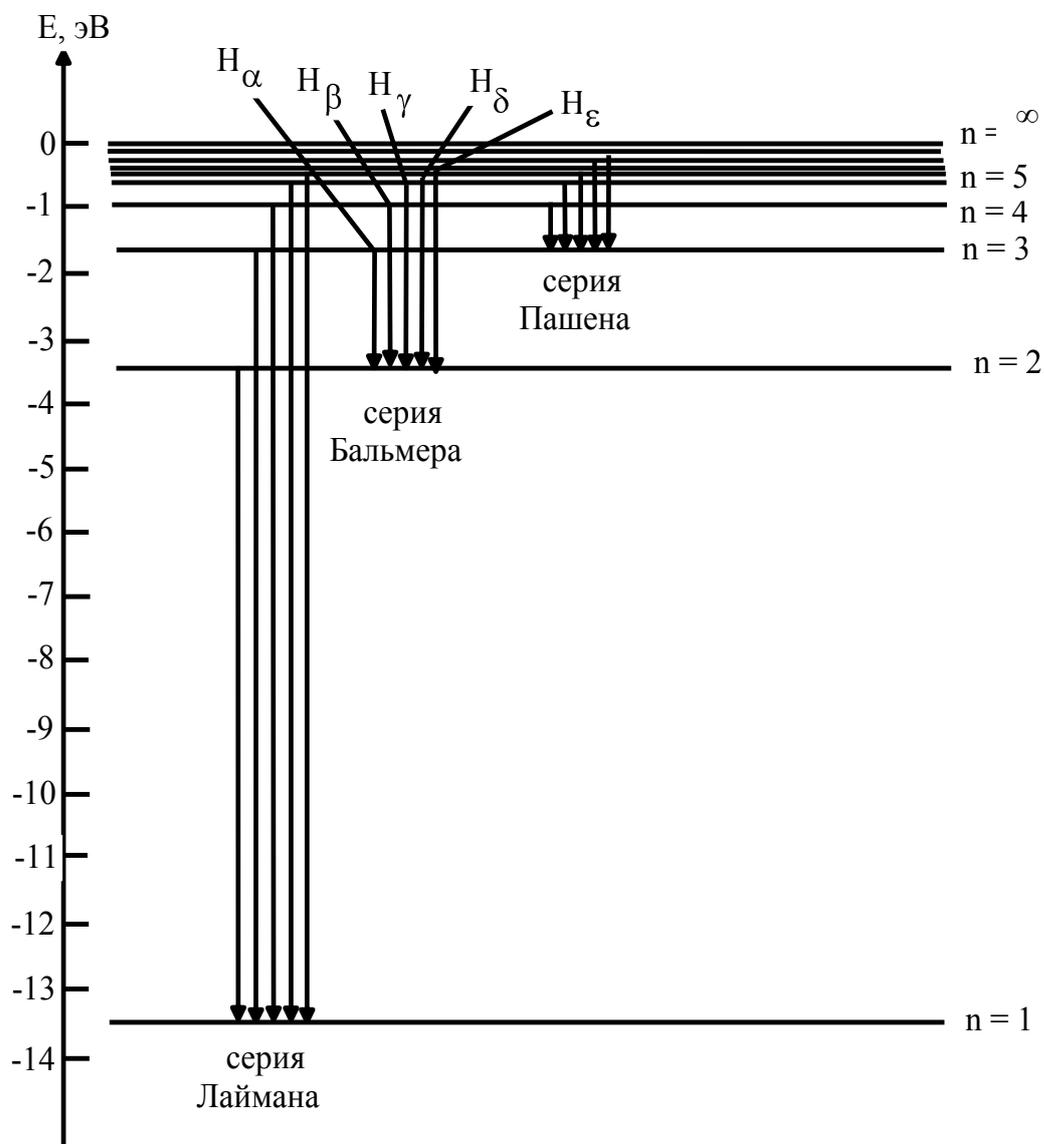


Рис. 4.1. Схема уровней энергии и квантовые переходы электрона атома водорода

Квантовое состояние атома с наименьшей энергией E_1 называется нормальным или основным. Переходы электрона соответствуют скачкообразному изменению размера электронного облака; при этом уменьшение энергии связи происходит за счет повышения объема облака, а рост энергии связи – сжатия последнего.

Например, газообразный атомарный водород содержит огромное число атомов с различной степенью возбуждения, поэтому его спектр состоит из большого количества линий. Перемещение возбужденных электронов с

высоких уровней на первый (рис. 4.1) составляет группу линий, которая располагается в УФ-области (серия Лаймана). Далее вторая группа объединяет линии переходов на второй более высокий по энергии уровень (серия Бальмера) и лежит в видимой области. Последующие линии перемещений находятся в длинноволновой области (например, серия Пашена).

Таким образом, видимый спектр водорода образуется при переходе электронов с возбужденного состояния на второй уровень с главным квантовым числом, равным 2 (серия Бальмера) (рис. 4.2).

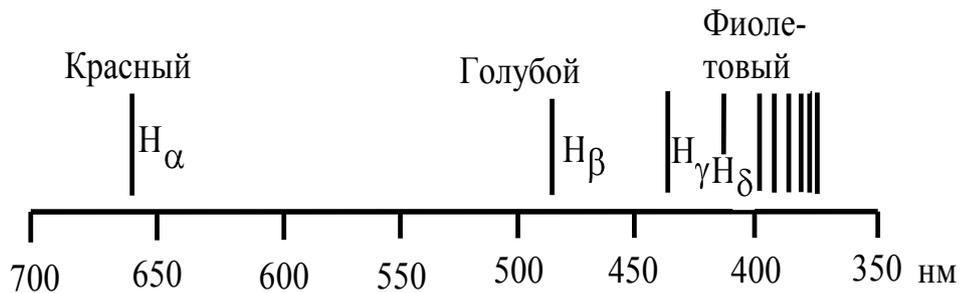


Рис. 4.2. Видимый спектр атомарного водорода (серия Бальмера)

Как уже было отмечено, каждая спектральная линия характеризуется соответствующей длиной волны λ или частотой ν , и интенсивностью I , которые определяются свойствами анализируемой системы. Они, как указано выше, подчиняются правилу частот Бора (формула 4.1).

При известной величине энергии каждого уровня легко найти все возможные линии в спектре. Для многих атомарных веществ был определен набор чисел [термов], причем разность любых двух величин из него соответствует частоте одной из линий в спектре. Предполагают, что эти числа суть уровни энергии атомов.

При возбуждении вещества лишь только один из внешних электронов (оптический) переходит в возбужденное состояние. В невозбужденном состоянии атомарное вещество обладает минимумом энергии. Поэтому для перевода его в возбужденное состояние ему необходимо добавить определенное количество энергии, называемое потенциалом возбуждения и измеряемое в электрон-вольтах. Чем выше терм, тем больше потенциал.

Возбужденное состояние коротко и составляет около 10^{-8} сек. Вещество при этом стремится отдать избыточную энергию и возвратиться в первоначальное состояние. Переход происходит или сразу на нулевой уровень, или постепенно с одного на другой, более низкий. При этом вещество излучает квант света с определенной энергией. Поэтому каждая

спектральная линия имеет определенный потенциал возбуждения, который равен энергии ее верхнего уровня.

Например, рассмотрим происхождение спектра металлического вещества, например, алюминия на схеме термов его атомарного состояния. Самый глубокий нулевой это терм $3p$. Ближайший возбужденный – $4s$. Для перевода электрона на него необходима энергия в 3,1 эВ. Излучая энергию, электрон возвращается на нижний расщепленный $3p$ уровень. В спектре появляется линия с $\lambda = 3\,944,1 \text{ \AA}$ или с $\lambda = 3\,961,5 \text{ \AA}$. Их потенциал возбуждения один и тот же и равен 3,1 эВ. Все другие линии в спектре алюминия имеют более высокие потенциалы возбуждения. Так, например, полосы с $\lambda = 2\,652,5 \text{ \AA}$ и $2\,660,4 \text{ \AA}$, которые образуются при переходе с уровня $5s$ на нулевой, имеют потенциал возбуждения 4,7 эВ. Наиболее легко возбуждаются линии с низким потенциалом. Они обычно имеют наибольшую интенсивность, так как соответствующие им переходы происходят наиболее часто. Однако, несмотря на низкий потенциал возбуждения, некоторые полосы в спектрах отсутствуют или имеют наименьшую интенсивность. Они являются запрещенными. Установлены специальные правила отбора, которые позволяют легко найти запрещенные и разрешенные переходы. Разрешенные – это те, при которых квантовое число l меняется на единицу. Например, переход $s \rightarrow p$, $p \rightarrow s$ или $p \rightarrow d$ и т.д. Правила отбора объясняют отсутствие в спектре алюминия линии, соответствующие переходу $4p \rightarrow 3p$ и др.

Таким образом, наибольшей интенсивностью обладают линии, имеющие низкий потенциал возбуждения и соответствующие разрешенным переходам. При уменьшении концентрации вещества в анализируемой пробе они исчезают из спектра после всех других линий данного элемента. Поэтому их называют последними. Для алюминия последними будут четыре линии: 3961,5; 3944,1 (переход $4s - 3p$); 3092,7 и 3082,2 \AA (переход $3d - 3p$).

4.6. Атомная спектроскопия

Атомная спектроскопия служит для определения элементного состава образца по атомным спектрам испускания или поглощения.

Для атомного спектроскопического анализа используют дисперсионные спектрометры. Они имеют три основных части: коллиматор, диспергирующее устройство и узел с фокусирующим объективом [13].

4.6.1. Атомная эмиссионная спектроскопия. Общие положения. Качественный анализ

Эмиссионный спектральный анализ производят по спектрам испускания атомов, возбуждённым различными источниками электромагнитного излучения в диапазоне от γ -излучения до микроволнового. В данном случае анализируемая проба вещества помещается в источник возбуждения (ИВ) спектрального аппарата. При этом с ней происходят различные процессы: плавление, испарение, ионизация и возбуждение атомов.

Возбуждённые атомы через очень короткое время ($\sim 10^{-7} - 10^{-8}$ с) самопроизвольно возвращаются из этого неустойчивого состояния в нормальное или промежуточное. Это приводит к излучению света с частотой ν и появлению спектральной линии. Степень и интенсивность протекания этих процессов зависит от энергии источника возбуждения.

Наиболее распространёнными ИВ являются: газовое пламя, дуговые и искровые разряды, индукционно связанная плазма. Их энергетической характеристикой является температура.

При качественном анализе следует установить соответствие между излучением и линией в спектре, а именно, какому объекту они принадлежат. Для этого применяют в основном визуальные способы регистрации спектра и следующие методики расшифровки спектров: полный анализ образца известного происхождения; определение отдельных составляющих при известном основном, но не существует подходящего приема количественного исследования; анализ объекта неизвестного состава; исследование однотипных образцов по общепринятым методикам в различных лабораториях [13].

Как уже было показано выше, визуальные методы делятся на стилоскопические и стилометрические. Они используют сравнение характеристик образующихся спектров.

Стилоскопический способ основан на сравнении интенсивностей всех полученных спектральных линий анализируемого объекта. Так, при анализе сталей чаще всего сравнивают яркости полос железа и примесей. При этом пользуются известными стилоскопическими признаками, например, равенству интенсивности линий определенной аналитической пары соответствует своя концентрация исследуемого элемента.

Стилоскопы применяют для экспресс-анализа, не имеющего высокой точности и чувствительности, например, за 2–3 минуты определяют 6–7

элементов с чувствительностью 0,01–0,10 %. Используют как стационарные СЛ-3 – СЛ-12, так и переносные стилоскопы СЛП-1 – СЛП-4 [11].

В стилометрическом анализе наиболее яркую линию аналитической пары ослабляют фотометром до установления равенства интенсивностей обеих полос. Кроме того, происходит сближение в поле зрения аналитической и сравнительной линий. Это очень сильно повышает точность измерений. В данном методе применяют стилометры СТ-1 – СТ-7.

4.6.1.1. Количественный эмиссионный анализ

В количественном спектральном анализе используют зависимость между концентрацией исследуемого атома и интенсивностью его линий. Она определяется формулой Ломакина (4.4), где I – интенсивность линии определяемого элемента; c – концентрация; a и b – константы.

$$I = ac^b \quad (4.4)$$

На значения обеих констант влияют свойства аналитической линии, ИВ, чистота вещества. В связи с этим зависимость $I = f(c)$ определяется эмпирически для каждого элемента и пробы. Чаще всего используют метод сравнения с эталоном. В данном случае спектр регистрируют фотографическим способом. Интенсивность спектральной линии на фотопластинке определяется по её почернению по формуле (4.5), где S – степень почернения фотопластинки; I_0 – интенсивность света проходящего через незачерненную часть, а I – через зачерненную, т.е. спектральную линию.

$$S = \lg(I_0/I) \quad (4.5).$$

Сравнивают почернение спектральной линии и фона. Полученная разность почернений (ΔS) прямо пропорциональна логарифму концентрации (C): $\Delta S = K \lg C$.

При методе трех эталонов на одной фотопластинке фотографируют спектры трех эталонов с известным содержанием элементов и спектр анализируемого образца. Измеряют почернение выбранных линий. Строят градуировочный график, по которому находят содержание изучаемых элементов.

В случае анализа однотипных объектов применяют метод постоянного графика, который строят по большому числу эталонов. Затем в строго одинаковых условиях снимают спектр образца и одного из эталонов. По спектру эталона проверяют, не произошло ли смещение графика. Если смещения нет, то неизвестную концентрацию находят по постоянному графику, а если есть, то величину смещения учитывают с помощью спектра эталона.

Анализ металлов и сплавов. Одним из основных методов исследования является установление чистоты металлических материалов, в том числе проводниковых – меди, цинка, никеля, кобальта, вольфрама, молибдена и др., полупроводниковых – кремния и германия и атомных – урана, тория и тулия. Во-первых, это должны быть чистейшие материалы, концентрация основных компонентов в которых должна исчисляться величинами 99,991–99,999 %, т.е. содержание примесей может составлять не более 10^{-3} %. Во-вторых, некоторые из данных объектов являются дефицитными и дорогими, что требует использования на их анализ очень малых количеств. Вследствие этого применяемые методы и методики должны быть высокочувствительны как абсолютно, так и относительно. Так обычно используют два типа способов, в которых чувствительность соответственно составляет 10^{-3} – 10^{-5} % или 10^{-6} – 10^{-9} %. Первые это методы без обогащения пробы и вторые с обогащением [13].

Атомный эмиссионный спектральный анализ чаще всего используют для исследований различных сплавов. По точности установления состава его делят на полуколичественный и точный. По регистрации спектра используют фотографические и фотоэлектрические методики. Отдельно и по отличительным приемам выполняют анализ хрупких и неоднородных сплавов с переменным составом [13]. Эти методы относятся к способам исследования материалов в металлургической промышленности.

Не обходится и без атомно-эмиссионного спектроскопического анализа в геологической науке. Данным методом обычно проводят анализ руд. Можно исследовать практически все руды. Чувствительность методик составляет 10^{-3} – 10^{-5} %. Они бывают в основном трех видов: экспрессные полуколичественные, количественные и локальные. Первые применяют в поисковых работах. Здесь особенно необходима быстрота, в частности, короткие сроки выполнения. Не требуется высокая точность, всего лишь 50 %. Вторые направлены на установление количества компонентов в рудах несложного состава. Ошибка анализа в данном случае не должна составлять 5 – 10 %. Найденный состав учитывается при производстве металлов в металлургии. Третьи методы применяют для исследования состава отдельных индивидуальных минералов.

Атомно-эмиссионный спектроскопический метод используют также для анализа чистых газов, газовых смесей и жидких проб. Объекты исследований: газы и газовые смеси электровакуумных изделий, атмосферный воздух, газы, выбрасываемые различными предприятиями, биологические жидкие объекты, различные воды, производственные растворы и другие [13].

4.6.2. Атомно-абсорбционный спектральный анализ

Абсорбционный спектральный анализ осуществляют по спектрам поглощения электромагнитного излучения исследуемыми атомами вещества, находящегося в различных агрегатных состояниях. При этом измеряют поглощение монохроматического излучения в газовой фазе после атомизации. Он является наиболее точным и имеет высокую чувствительность.

Данные методы подразделяют на атомно-абсорбционный и атомно-флуоресцентный. В них пробу превращают в пар в атомизаторе (пламя, графитовая трубка, плазма стабилизированного высокочастотного или сверхвысокочастотного разряда) [13].

В атомно-абсорбционном анализе свет от источника дискретного излучения, проходя через этот пар, ослабляется и по степени снижения интенсивностей линий определяемого элемента судят о концентрации его в пробе. Исследование проводят на специальных спектрофотометрах. Методика выполнения по сравнению с другими методами значительно проще, для него характерна высокая точность определения не только малых, но и больших концентраций элементов в пробах. Он с успехом заменяет трудоёмкие и длительные химические методы анализа, не уступая им в точности.

В атомно-флуоресцентном анализе атомные пары пробы облучают светом источника резонансного излучения и регистрируют флуоресценцию определяемого элемента. Для некоторых элементов (Zn, Cd, Hg и др.) относительные пределы их обнаружения этим методом весьма малы (10^{-5} – 10^{-6} %).

В качестве спектрального аппарата используется атомно-абсорбционный автоматизированный спектрофотометр ААС-3 (Германия) с пламенной атомизацией.

Атомный спектральный анализ позволяет проводить измерения изотопного состава. Некоторые элементы имеют спектральные линии с хорошо разрешенной структурой (например, H, He, U). Изотопный состав этих элементов можно измерять на обычных спектральных приборах с помощью источников света, дающих тонкие спектральные линии (полюй катод, безэлектродные высокочастотные и сверхвысокочастотные лампы). Для проведения изотопного спектрального анализа большинства элементов требуются приборы высокой разрешающей способности (например, эталон Фабри-Перо). Изотопный спектральный анализ можно также проводить по

электронно-колебательным спектрам молекул, измеряя изотопные сдвиги полос, достигающие в ряде случаев значительной величины.

Значительную роль АСА играет в атомной технике, производстве чистых полупроводниковых материалов, сверхпроводников и т.д. Его методами выполняется более 3/4 всех анализов в металлургии. Квантометрами проводят оперативный контроль (2 – 3 мин.) в ходе плавки в мартеновском и конвертерном производствах. В геологии и геологической разведке для оценки месторождений осуществляют около 8 млн анализов в год. АСА применяется для охраны окружающей среды и анализа почв, в криминалистике и медицине, геологии морского дна и исследовании состава верхних слоев атмосферы, при разделении изотопов и определении возраста и состава геологических и археологических объектов и т.д.

Одна из важнейших задач это экспрессный контроль (в течение нескольких минут) состава пробы сплава с целью корректировки плавки для получения сплава в пределах заданного состава.

При разведке полезных ископаемых возможность быстрого проведения анализа тысяч проб непосредственно в поле облегчает работу геологов и значительно ускоряет получение результатов разведки.

Современная атомная техника, используя очень чистые материалы, выдвинула требование значительного повышения чувствительности анализа. Полупроводниковая промышленность еще более требовательна в этом отношении. Промышленность изотопов поставила задачу количественного контроля изотопного состава вещества, когда химические свойства определяемых компонентов практически неразличимы и с помощью химического анализа невозможно обеспечить контроль смесей изотопов.

4.7. Строение молекул и происхождение молекулярных спектров

Классическое определение молекулы следующее: молекула – это наименьшая частица вещества, обладающая его химическими свойствами. Естественно, в настоящее время оно трактуется по-иному и в различных источниках по-разному. Наиболее приемлемым является следующее: молекула – гомо- или гетероядерное индивидуальное химическое соединение, в виде электронейтральной частицы постоянного состава, ядра (атомные остовы) которого связаны химической связью с преобладанием ковалентной компоненты (степени ковалентности) над любой другой (Сироткин О.С.).

В состав любой молекулы входят измененные атомы или атомные остовы. По количеству входящих в молекулу атомных остовов они являются многоатомными. Самые простые молекулы двухатомны.

Образование молекул веществ происходит за счет формирования химической связи. Тип и вид связи (ковалентная, ионная и металлическая, а также сигма, пи и дельта) определяют строение молекулы, природу вещества, его структуру и свойства.

Для описания строения молекул используют совокупные данные двух основных теорий: методов валентных связей (МВС) и молекулярных орбиталей (МО). Твердые вещества, в том числе металлические соединения, еще описывают с позиций зонной теории твердого тела.

В методе МО образование молекулярных орбиталей обычно изображают в виде энергетических диаграмм, где по оси ординат откладывают значения их энергии. По распределению электронов на МО (рис. 4.3) объясняют большое число основных свойств молекул вещества, в том числе и пространственную конфигурацию, т.е. её геометрию. Расположение электронов на МО, а также основные положения МВС используются при интерпретации молекулярных спектров в соответствующих видах анализа.

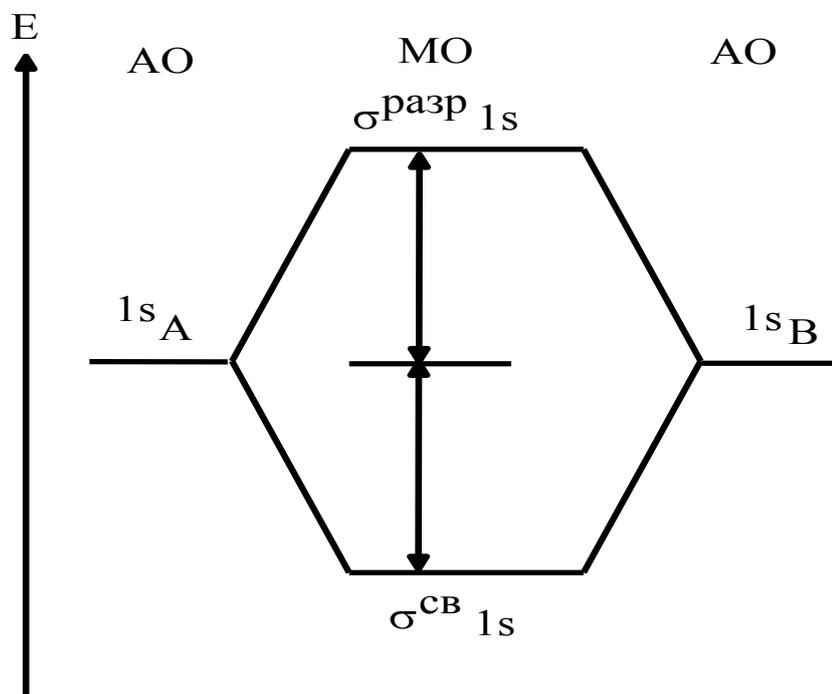


Рис. 4.3. Энергетическая диаграмма уровней атомных и молекулярных орбиталей двухатомной молекулы водорода

Пространственное распределение связей определяет конфигурацию линейных и более сложных по форме молекул (рис. 4.4).

Молекулярные спектры намного сложнее атомных. Они состоят не из отдельных линий, а из полос, т.е. являются полосатыми (рис. 4.5). Их сложность связана с тем, что в любой молекуле помимо движения электронов вокруг ядер наблюдаются ещё колебания самих ядерных остовов и вращение молекулы как целой системы. Каждому из этих видов соответствует свой спектр.

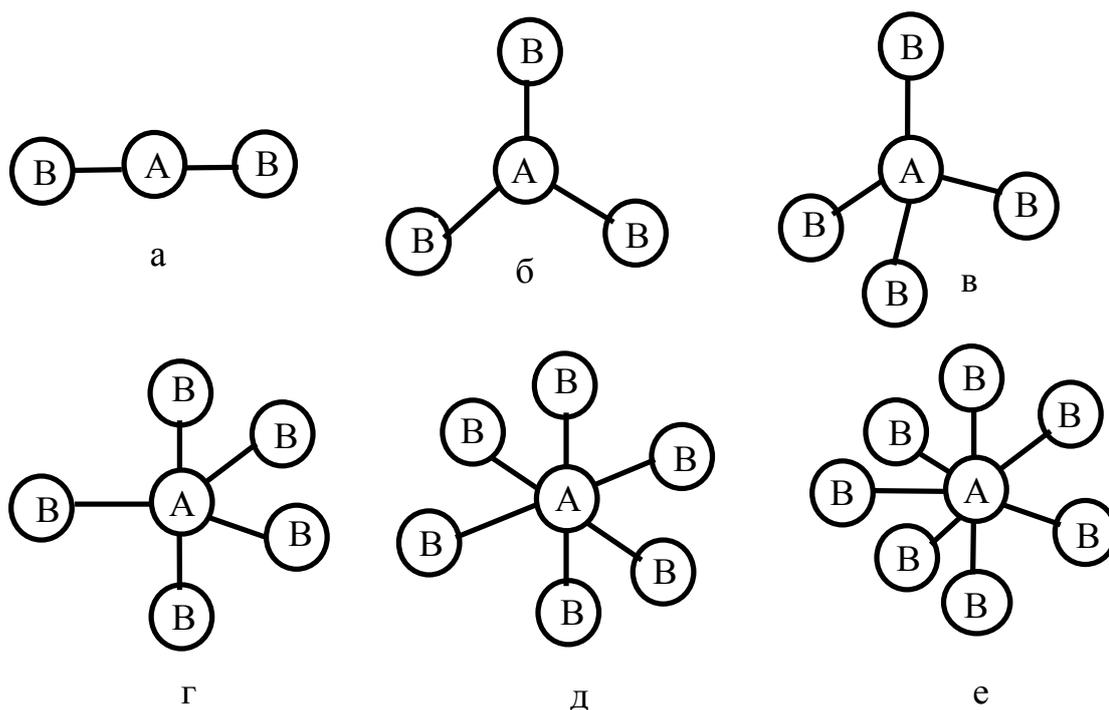


Рис. 4.4. Пространственное распределение связей и соответствующие конфигурации молекул: а – линейная, б – треугольная, в – тетраэдрическая, г – тригонально-бипирамидальная, д – октаэдрическая, е – пентагонально-бипирамидальная



Рис. 4.5. Спектр испускания молекул азота в близкой УФ-области

Таким образом, в молекуле регистрируются электронные, колебательные и вращательные спектры. Как и в атомных, всем им соответствует определенное значение энергии. Наибольшее значение имеют энергии электронных переходов от 1 до 100 эВ. Они относятся к

видимой и УФ-областям спектра. Колебательные – 10^{-1} – 10^{-2} эВ – ближняя ИК-область. Самая малая энергия при вращении – 10^{-3} – 10^{-5} эВ – дальняя ИК- или радиочастотная области.

При возбуждении молекулы в ней наблюдаются сложнейшие изменения энергии (рис. 4.6), а именно, электроны перемещаются с одного уровня на другой, а также меняется и система колебаний и вращений. Все это и приводит к усложнению спектра, который имеет полосатую структуру, резко отличающуюся от линейчатых атомных.

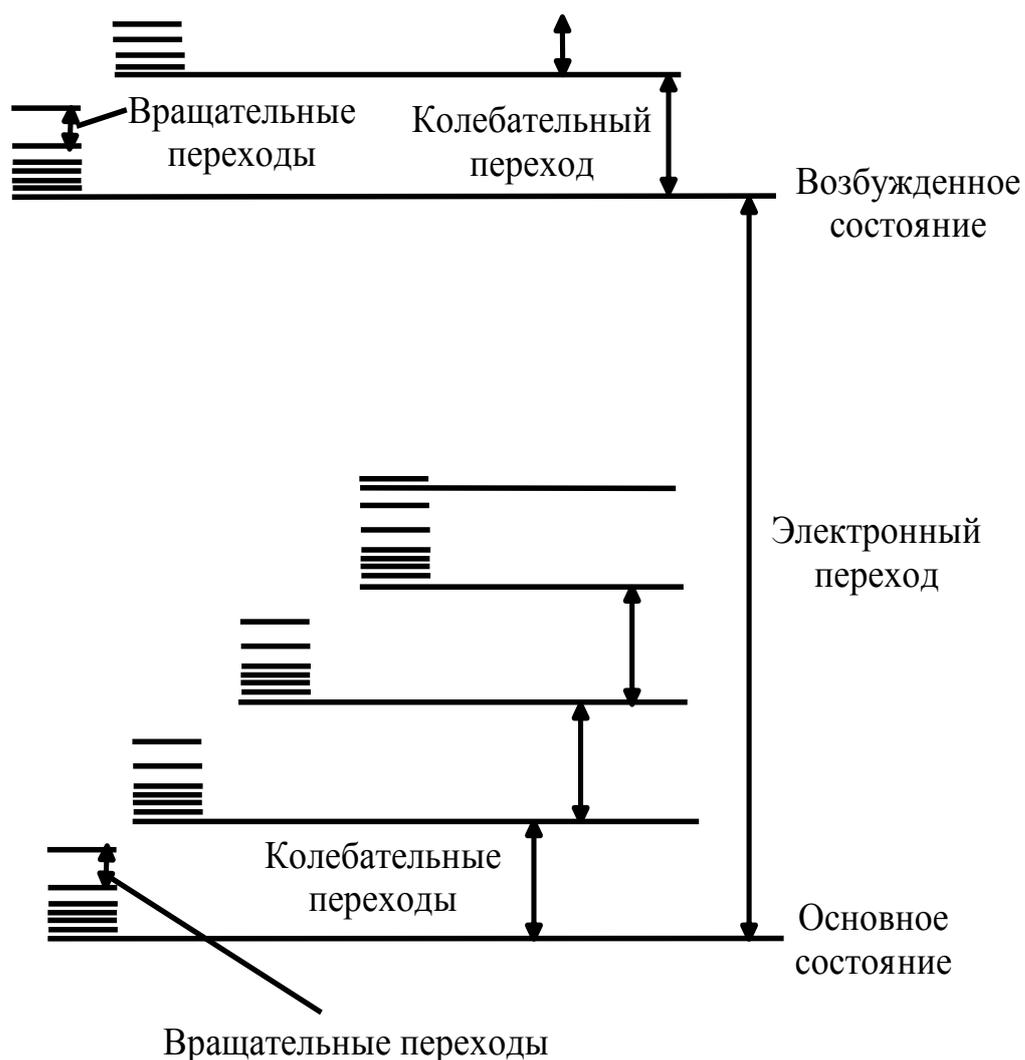


Рис. 4.6. Схема электронных, колебательных и вращательных энергетических уровней двухатомной молекулы

Исследование молекулярных спектров проводят в спектральном комплексе (рис. 4.7). В нем луч света из источника 1 направляется в монохроматор 2, которым служат призма или дифракционная решетка, разлагается и получается спектр. Пучки монохроматического излучения

определенной длины волны проходят параллельно через кювету (пустую или с растворителем) 4 и 3 (с анализируемым веществом или его раствором в этом же растворителе). Оба пучка света далее попадают в приемник 5, где сравниваются по интенсивности. Эти операции повторяются для каждого отличающихся длин волн во всем диапазоне измерений. В современных приборах спектр регистрируется моделирующим компьютерным устройством в виде соответствующей для того или иного метода кривой.

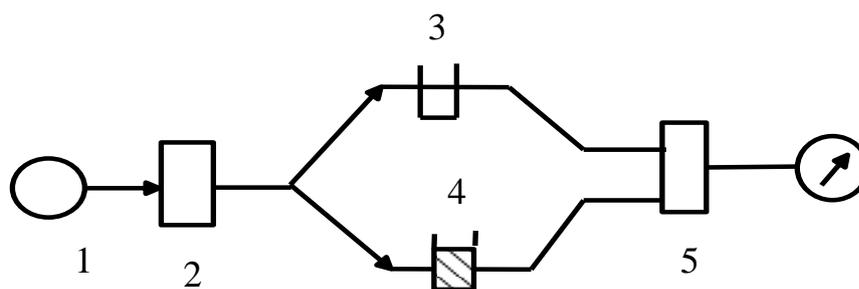


Рис. 4.7. Схема спектрометрического прибора – спектрометра

4.8. Молекулярная спектрофотометрия в видимой и УФ областях

В группу методов, использующих ультрафиолетовый и видимый свет, наряду с абсорбционной молекулярной спектрофотометрией, входят нефелометрия, турбидиметрия и люминесцентный анализ.

Метод исследования, в основе которого лежит перевод испытуемого объекта в соединение, поглощающее свет, и дальнейшее нахождение его количества по светопоглощению его раствора, называется фотометрическим. Применение в данном способе приборов – спектрофотометров, с помощью которых можно измерять степень поглощения света веществами при различных длинах волн, дало ему название спектрофотометрического [1, 6, 12, 13].

Данный метод относится к оптическим спектроскопическим и широко применяется для абсорбционного молекулярного анализа. Он опирается на те же законы, что и фотоколориметрические способы, но для излучения в нем используется монохроматический свет узкого диапазона длин волн (1–2 нм). Снятие спектра, как уже было отмечено, проводят на специальном спектральном оборудовании – спектрофотометрах. Они дают возможность наблюдать потоки света в обширном диапазоне длин волн (λ) от 185 до 1 100 нм, т.е. в ультрафиолетовой (УФ), видимой и ближней инфракрасной (ИК) области спектра, и обеспечивают высокую степень

монохроматичности света, проходящего через анализируемую среду. Ими можно анализировать как окрашенные, так и бесцветные органические и неорганические соединения с помощью достаточно несложных и относительно недорогих приборов.

Спектрофотометрия позволяет осуществлять контроль за степенью очистки веществ, определять константы диссоциации кислот и оснований, исследовать процессы комплексообразования, например, донорно-акцепторных взаимодействий, идентифицировать и устанавливать структуру веществ и др.

Природа полос поглощения в УФ и видимой областях ($\lambda = 200 - 760$ нм) обусловлена электронными переходами (рис. 4.2). Между спектром поглощения вещества в видимой области ($\lambda = 400 - 760$ нм) и его цветами, воспринимаемыми человеческим зрением, существует взаимная связь.

Цвет является свойством света, которое выражается в способности вызывать зрительное чувство в соответствии со спектральным составом отражаемого или испускаемого излучения. Некоторые области спектра видимого излучения дают цветовое ощущение семи основных колеров (радуги – каждый охотник желает знать, где сидит фазан) и множества различных оттенков между ними (табл. 4.3).

Таблица 4.3.

Основные цвета спектра в видимой области

Основной цвет	λ , нм
Красный	760 – 650
Оранжевый	650 – 600
Желтый	600 – 560
Зеленый	560 – 490
Голубой	490 – 450
Синий	450 – 420
Фиолетовый	420 – 400

Абсорбционную молекулярную спектрофотометрию в литературе еще называют электронной спектроскопией. Она является очень чувствительным и удобным методом для определения спектров поглощения, пропускания и отражения, изучения кинетики реакций, сопровождающихся спектральными изменениями.

Поглощение веществ в видимой и УФ-областях обусловлено присутствием в составе молекул ненасыщенных связей и атомных остовов

с неподеленными электронными парами (нэп), которые называют хромофорами (табл. 4.4).

Таблица 4.4

Тип хромофорной группы и её длины волн в спектре

№ п/п	Тип хромофорной группы	Максимальная длина волны, нм
1	C=C	175, 185
2	C=C	175, 195, 223
3	C=O	160, 185, 280
4	C=C-C=C	217
5	бензольное ядро	184, 200, 255

Полосы поглощения дают также аукохромные группы. Это системы, вступающие в сопряжение с хромофором за счет нэп с образованием нового хромофора.

При пропускании пучка монохроматического излучения через образец разные группы атомов поглощают его при различных длинах волн. На кривой зависимости интенсивности пропускания от длины волны появляется серия полос с максимумами и минимумами пропускания. Такая кривая называется спектром пропускания или спектром поглощения и характеризуется рядом показателей:

– положение пика по длине волны λ или частоте ν в точке максимального поглощения $\lambda_{\text{макс}}$;

– интенсивность полосы поглощения в процентах пропускания света T или в единицах оптической плотности $D = \lg(T_0/T)$, где T_0 - 100 %-ное пропускание;

– ширина полосы (в единицах оптической плотности) – обычно измеряется на середине ее высоты и называется полушириной $\Delta\nu_{1/2}$, см^{-1} ;

– интегральная интенсивность A – эквивалентна площади кривой поглощения в координатах $D - \nu$ [1].

Строение молекулы определяет картину спектра, а именно положение максимума поглощения хромофорной группы. Изменения в молекулярной структуре в процессе химических реакций ведут к положительному или отрицательному (гипсо- или батохромному) сдвигу полос поглощения, увеличению или снижению их интенсивности. Так, алкильные группы (СН_3), находящиеся около хромофора, вызывают смещение полосы поглощения в более длинноволновую область

(батохромно); накопление в молекуле сопряженных двойных связей также приводит к батохромному сдвигу на 30 – 40 нм на каждую новую группу и усиливает интенсивность их полосы поглощения. Характеристические линии поглощения многих ароматических (бензол, нафталин) и гетероароматических соединений (пиридин, хинолин) зависят от протяженности и расположения π -электронной системы. Все это дает возможность идентифицировать соединения одной и той же группы.

Эти спектры позволяют устанавливать наличие тех или иных групп в молекуле, то есть осуществлять групповой анализ, изучать влияние заместителей на электронные спектры и строение молекул, исследовать таутомерию и другие превращения.

При спектрофотометрическом анализе необходимо, чтобы химическим реакциям, используемым в данном случае, непременно сопутствовали возникновение, усиление или ослабление светопоглощения раствора или пленки образца. Цветная реакция также должна быть быстрой, избирательной, полной и воспроизводимой. И еще одно условие, которое следует выполнять, цвет формирующегося продукта реакции должен быть устойчив к действию света и во времени.

Качественный анализ материалов методом электронной спектроскопии (спектрофотометрии или UV-VIS-спектроскопии) заключается в снятии спектра поглощения исследуемого объекта в интервале длин волн 350–800 нм и оптических плотностей 0,15–2,50 ед. При этом используют наиболее часто спектрофотометры: из отечественных СФ-4, СФ-8 и СФ-14, зарубежных – «Specord-M40» (Karl-Zeis, Германия) (рис. 4.8) и PU8710 (Philips, Нидерланды) с автоматической записью спектра на бумаге. Образец в виде тонкой пленки или раствора помещается на пути лучей перед детектором.



Рис. 4.8. Спектрофотометр «Specord M40»

Измеряемым сигналом в данном случае является величина оптической плотности поглощения (D_λ), которая определяется в пределах 0,01–2,5 ед. с точностью $\pm 3\%$ (отн.). Точность измерения длин волн

составляет ± 2 нм (СФ-8, СФ-14 и Specord) и ± 1 нм (PU8710). У двулучевого регистрирующего спектрофотометра «Specord M40» спектральный диапазон от 185 до 900 нм, точность измерения длины волны 0,03 нм при $54\,000\text{ см}^{-1}$; 0,25 при $11\,000\text{ см}^{-1}$, воспроизводимость длины волны соответственно 0,02 нм и 0,1 нм.

При всем разнообразии конструкций приборов соблюдается определенный принцип их устройства. Они состоят из следующих блоков (табл. 4.5).

1. *Источник света.* Это деталь, формирующая поток лучей с равномерным распределением яркости по всему интервалу. В простых приборах – это дневной свет. В более совершенных – различные лампы: вольфрамовые накаливания, ртутные ($\lambda = 254; 302; 334$ нм), газонаполненные водородные ($\lambda = 200 - 400$ нм), а также штифт Нернста ($\lambda = 1,6 - 2,0$ мкм) и глобар ($\lambda = 2 - 16$ мкм).

Таблица 4.5.

Необходимые элементы спектрофотометра

Элементы прибора	УФ-область
Источник света	Электрический разряд в водороде (водородная лампа)
Диспергирующее устройство	Кварцевая призма
Детектор излучения	Фотоэлемент
Регистрирующее устройство	Механическое, электрическое или электронное

2. *Монохроматизатор.* Пучок света от источника проходит через диспергирующее устройство (светофильтр, призму-щель или дифракционную решетку), которое пропускает излучение с заданной длиной волны и преобразует полихроматическое в монохроматическое. Действие светофильтра основано на использовании оптических явлений: абсорбции и интерференции света (отсюда их названия). Абсорбционные светофильтры имеют небольшую прозрачность и довольно широкую полосу пропускания ($\Delta\lambda \geq 30$ нм). Это обычные цветные стекла. Интерференционные светофильтры обладают лучшими характеристиками: большей прозрачностью и довольно узкой шириной пропускания ($\Delta\lambda = 5 - 10$ нм). При использовании двух последних светофильтров происходит дальнейшее сужение полос пропускания.

Самые универсальные монохроматизаторы – это призмы из стекла, кварца, галогенидов щелочных и щелочноземельных металлов. С их помощью можно получить в широком интервале длин волн свет высокой монохроматичности. Источником монохроматического излучения в УФ- и видимой областях может служить лазер, который испускает лучи определенной, дискретной длины волны. Далее пучок света направляется в кювету с исследуемым раствором. Интенсивность прошедшего света измеряется приемником (рецептором). Это фотоэлементы в фотоколориметрах и фотоумножители в спектрофотометрах. К этим основным узлам следует добавить оптическую систему, состоящую из линз, зеркал и призм. Они служат для создания параллельного пучка света изменения его направления. Для уравнивания световых потоков используют диафрагмы, оптические клинья.

3. *Детектор излучения*, преобразующий энергию света в электрический сигнал. Для детектирования УФ-света применяют фотоэлементы.

4. Регистрирующее устройство, усиливающее сигнал детектора и преобразующее его в поступательное движение самописца. Движение бумаги самописца механически или электрически синхронизировано с движением призмы или щели диспергирующего устройства.

Исследуемый образец, если он используется в растворенном состоянии, помещается в кюветы, которые изготавливают из тех же материалов, что и призмы и дифракционные решетки.

Приборы, применяемые в абсорбционной спектроскопии, классифицируют следующим образом:

1. По методу монохроматизации светового потока: с призмным монохроматизатором, позволяющим достигать высокой степени монохроматизации, – спектрофотометры; если в качестве монохроматизатора служит светофильтр – то фотоэлектроколориметры, фотометры.

2. По типу измерения: однолучевые с прямой (КФ-77) и двухлучевые с компенсационной схемой (КФ-3, КФК-3), КФК-2МП.

3. По способу регистрации измерений: регистрирующие и нерегистрирующие.

В регистрирующих приборах – спектрографах результаты всех измерений автоматически записываются на специальном бланке, имеющем вид сетки. Спектрографы представляют собой двухлучевые приборы. Они не очень точные, поэтому не применяются для количественного анализа, но идеально подходят для качественного исследования. Одним из недостатков также является необходимость измерения поглощения вещества-эталоны.

Излучение источника фокусируется зеркалами в депортирующее устройство (призма из высококачественного кварца или дифракционная решетка). В последнем пучок разлагается в спектр, изображение которого тем же зеркалом собирается на выходной щели монохроматора. Последняя из полученного спектра вырезает узкую полосу. При этом выполняется условие: чем уже щель, тем более монохроматична выходящая полоса. Зеркалом монохроматизированный пучок разделяется на два одинаковых по интенсивности луча, которые проходят через кюветы: первый – сравнения, второй – с образцом. Вращающейся диафрагмой перекрывают попеременно лучи сравнения и образца, разделяя их во времени. После прохождения кювет световой поток зеркалами направляется на детектор (фотоэлемент или фотоумножитель). Пройдя его, сигнал усиливается и поступает на специальное электронное устройство, которое выполняет роль разделителя. При этом сигнал раздваивается на два канала, один из которых принадлежит образцу, а второй является эталоном сравнения. В обоих каналах сигналы усиливаются и подаются на самописец, который регистрирует отношение степеней пропускания световых лучей через кюветы образца и сравнения. Логарифм данного отношения равен разности оптических плотностей образца и эталона. Эту величину можно записать, если перед самописцем установлено логарифмирующее устройство. В этом случае при снятии спектра результат представляет зависимость оптической плотности от длины волны или волнового числа, на которую влияет концентрация анализируемого образца. Спектр, наблюдаемый при исследовании, перерисовывают по точкам в координатах I_{ϵ} (или ϵ) – λ (или ν), используя закон Бугера-Ламберта-Бера (4.3) и получают спектр, который не зависит от концентрации.

Нерегистрирующие спектрофотометры – однолучевые приборы, в которых измерения выполняют по отдельным точкам (спектрометрический метод). Они являются наилучшими для точного количественного анализа, который осуществляется путем сравнения сигналов при попеременной установке в световой пучок образца и эталона. Их основным недостатком является долгота записи спектра.

Оптическая схема отечественных спектрофотометров марки «СФ» включает источник света 1, зеркало 2, зеркальный объектив 3, кварцевую призму 4, диафрагму 5, линзу 6, кварцевую кювету 7 и фотоэлемент 8 (рис. 4.9). Данный спектрофотометр использует кварцевую оптику и поэтому может работать в видимой и УФ-областях спектра. Источником света для длин волн от 220 до 350 нм в нем служит водородная лампа, а – от 320 до 1 100 нм – лампа накаливания. Поток света от источника 1

зеркалом 2 направляется на зеркальный объектив 3, отражающий лучи на преломляющую призму 4. Последняя разлагает свет, который отраженный задней плоскостью призмы, вновь падает на объектив 3. Далее, пройдя через диафрагму 5 и линзу 6, он попадает на кювету 7 и последним на фотоэлемент 8. При этом, расположив призму 4 надлежащим образом, получают на диафрагме 5 монохроматические пучки света разной длины волны.

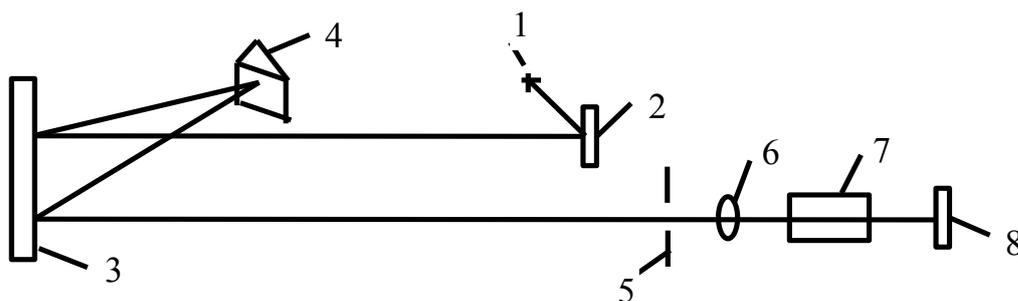


Рис. 4.9. Оптическая схема спектрофотометра СФ-4: 1 – источник света; 2 – зеркало; 3 – зеркальный объектив; 4 – кварцевая призма; 5 – диафрагма; 6 – линза; 7 – кварцевая кювета и 8 – фотоэлемент

Монохроматический пучок первоначально пропускают через кювету с растворителем (фон), на котором проводят анализ и электрической схемой компенсируют начальный фототок. Далее устанавливают кювету с анализируемым объектом и изменение фототока компенсируют специальным измерительным потенциометром, показания которого указывает светопоглощение раствора.

Спектрофотометры данного класса применяют для построения кривых поглощения света при разных длинах волн, анализа смесей окрашенных соединений, измерения поглощений в УФ-области.

При спектрофотометрическом анализе образец может быть растворен в соответствующем растворителе или иммобилизован в тонкий слой оптически прозрачного полимера.

Чаще всего в спектрофотометрических исследованиях используют растворы анализируемых веществ в различных растворителях. Поэтому к последним предъявляют следующие требования:

- не должны поглощать свет в той же области, что и исследуемое вещество или должны быть полностью оптически прозрачными;
- не должны вступать в химическую реакцию с исследуемым веществом;

- хорошо растворять исследуемое вещество;
- должны быть хорошо очищены и перед употреблением проверены на спектральную чистоту.

При выборе растворителя следует учитывать некоторые их оптические свойства для УФ-области. Ароматические углеводороды непригодны ниже 300 нм, четыреххлористый углерод поглощает излучение, начиная с 250 нм. Наиболее прозрачными являются вода, этиловый и метиловый спирты, этиловый эфир. Идеальными, поглощающими свет в области длин волн ниже 200 нм, являются насыщенные углеводороды. Можно также использовать хлороформ, этилацетат, дихлорэтан и диметилформамид.

При снятии спектра анализируемого объекта в виде пленки имеется положительный момент, так как полоса поглощения растворителя не имеет значения. Однако для получения пленки следует использовать оптически прозрачный полимер.

Количественный анализ. Для количественного исследования веществ по УФ-спектрам пользуются законом Бугера-Ламберта-Бера (4.2). Поэтому основными параметрами данного исследования являются длина волны, оптическая плотность, толщина светопоглощающего слоя и концентрация окрашенного вещества [1, 12].

Длина волны. При определении одного вещества измерения ведут при длине волны, отвечающей максимуму полосы поглощения. При наличии большего числа полос оптическую плотность измеряют при λ наиболее интенсивной из них.

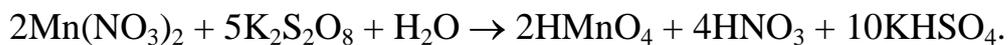
Оптическая плотность. Погрешности измерений слишком велики, если величины оптической плотности или светопоглощения лежат в интервале $1,5 < A_\lambda < 0,01$. Рабочий диапазон светопоглощения составляет 0,2–0,8, оптимальный – 0,2 – 0,6 единиц: наименьшая ошибка наблюдается при значении $\lambda = 434$ нм. При решении некоторых задач удобнее оперировать величиной «Т» – пропусканием, а не A_λ .

Толщина светопоглощающего слоя (l). Из закона Бугера-Ламберта-Бера следует, что чем больше l , тем выше A и тем меньше предел обнаружения. Однако с увеличением l возрастают ошибки, связанные с рассеянием света. Поэтому обычно применяют кюветы с $l \ll 5$ см, связанные с рассеянием света (особенно при работе с желтыми растворами).

Концентрационные условия. Анализируемый раствор в процессе исследований чаще всего бесцветен, окрашенным он бывает очень редко.

Поэтому анализируемый объект в ходе анализа переводят в окрашенное соединение, используя соответствующие реакции для данного вещества.

Например, установление наличия ионов марганца(II) в сплавах основано на реакции:



бесцветный

фиолетовый

Если при этом имеется несколько реагентов, то выбирают тот, который обеспечивает более низкий предел обнаружения и наименьшие помехи со стороны примесей.

При проведении количественного анализа вещества сначала записывают его спектр поглощения, с помощью которого выбирают подходящие для анализа полосы поглощения. Затем готовят серию стандартных растворов с различной концентрацией вещества и строят график зависимости их поглощения от концентрации при выбранных длинах волн. По калибровочным кривым можно найти концентрацию вещества в исследуемом растворе, даже если кривая отклоняется от линейной зависимости или не проходит через начало координат. Поскольку коэффициент поглощения зависит от настройки прибора, использование калибровочных кривых снижает вносимые прибором ошибки до минимума.

Причин отклонения от закона Бугера-Ламберта-Бера много. С изменением концентрации вещества в растворе меняется сила взаимодействия частиц. При определенных физических (изменение температуры, облучение светом и т.д.) и химических (изменение рН, ионной силы раствора и т.п.) воздействиях на исследуемое вещество спектр его может значительно изменяться. Вещества, обладающие кислотно-основными свойствами, меняют величину рН раствора, при этом возможно или образование комплексов, отличающихся друг от друга спектрами поглощения, или изменение степени диссоциации данного вещества, а ионы и нейтральные молекулы часто имеют различные спектры поглощения. Спектр поглощающего вещества может изменяться из-за накопления в растворе некоторых не поглощающих, но химически активных веществ. Отклонения от закона могут быть также обусловлены недостаточной монохроматичностью пучка света в приборе, флуоресценцией или светорассеянием в образце.

Анализ многокомпонентных смесей более сложен, так суммарная оптическая плотность складывается из поглощения отдельных компонентов. Проблема упрощается, когда для анализа можно выбрать длины волн, которые поглощает только один компонент, или необходимо

измерить концентрацию только одного компонента смеси (тогда можно или удалить из смеси мешающее вещество, или выделить исследуемое). Если вещества, составляющие смесь, известны, то возможны два подхода:

1. Если химическое взаимодействие между компонентами отсутствует, то поглощение смеси есть арифметическая сумма поглощения индивидуальных компонентов. Тогда систему уравнений, составленных согласно оптическому закону при различных длинах волн, решают относительно искомых концентраций.

2. Готовят искусственные смеси и их концентрацию варьируют до тех пор, пока не будет получен спектр, аналогичный спектру исследуемой смеси.

УФ-спектроскопия может быть использована не только для анализа состава и структуры соединений, а также для кинетических исследований химических реакций [1].

Исследование кинетики химических реакций основано на том, что исходные вещества и продукты реакции имеют неодинаковое поглощение, что позволяет следить за изменением их концентрации во времени. Большим достоинством УФ-спектрофотометрии является их высокая чувствительность; для проведения анализа иногда можно ограничиться сотыми долями миллиграмма данного вещества.

Если удастся провести количественный анализ, то с помощью калибровочных кривых можно построить кинетические кривые изменения концентрации исследуемых веществ во времени и, обработав их общепринятыми методами, определить константу скорости реакции. Для нахождения кинетических характеристик реакции нет необходимости строить кривые изменения концентрации во времени, а можно использовать зависимость оптической плотности от скорости реакции.

УФ-спектрометрический метод широко используется для исследований донорно-акцепторного взаимодействия и др. В спектрах молекулярных комплексов могут наблюдаться полосы поглощения, характерные для свободных донора (Д) и акцептора (А), а также несколько полос «переноса заряда», соответствующих различным возбужденным состояниям Д' и А'. В ряде случаев спектр частично диссоциированного в растворе комплекса несколько искажается налагающимся поглощением свободных компонентов, но оно недостаточно для того, чтобы помешать определению общего вида кривых поглощения.

Оптическая плотность D для данной полосы поглощения УФ-спектра раствора, содержащего донор, акцептор и комплекс состава 1 : 1, определяется уравнением:

$$D = \lg(I_0/I) = \varepsilon_d C_d d + \varepsilon_a C_a d + \varepsilon_{да} C_{да} d \text{ при } D + A \leftrightarrow DA; K = C_{да}/C_d C_a,$$

где I_0 и I – интенсивности соответственно падающего и проходящего света.

Коэффициенты поглощения для свободных донора и акцептора можно вычислить из оптической плотности растворов известной концентрации исходных компонентов. В большинстве случаев только часть донора или акцептора входит в состав комплекса даже при наличии большого избытка второго компонента.

Оптические плотности D измеряют при длине волны, соответствующей максимальному поглощению комплекса, для серии растворов с различной концентрацией донора, причем донор находится в большом избытке по сравнению с акцептором. Сравнительные опыты проводят с полностью идентичными, но не содержащими акцептора смесями. В простейшем случае, когда при используемой длине волны заметно поглощает только комплекс, оптические плотности связаны с концентрацией комплекса и толщиной слоя следующим уравнением: $D = \varepsilon_{да} d[DA]$. Если $[D]$ и $[A]$ – начальные концентрации соответственно донора и акцептора до образования комплекса, то при $[D]_i \gg [A]_i$ уравнение приобретает вид $K = [DA] \{ [D]_i ([A]_i - [DA]) \}$.

Графики функций $(C_A)_i d/D = f/[(C_D)_i]$ для растворов комплексов 1 : 1 обычно являются прямыми линиями, причем по углу наклона прямых и отрезкам, отсекаемым ими на осях координат, можно определить величины K и $\varepsilon_{да}$.

Спектрофотометрическим методом также можно анализировать состав и структуру координационных соединений.

Так, приведем установление структуры молекул гексацианоферратов металлов с помощью UV-VIS-спектроскопических исследований.

В электронном спектре поглощения гексацианоферратного иона в видимой и ближней УФ-области для случаев, когда нет сильных взаимодействий данного аниона с внешнесферными катионами (для ГЦФ s -элементов), наблюдаются полосы трех типов, относящиеся к $d-d$ -переходам, переносу заряда от железа к цианогруппам и от лигандов к металлу.

Переходы типа $d-d$ связаны с возбуждением электрона с заполненных уровней $t_{2g}(\pi)$ на свободные разрыхляющие $e_g(\sigma^{\text{разр}})$. Первостепенное значение в $t_{2g}(\pi)$ и $e_g(\sigma^{\text{разр}})$ имеют d -орбитали металла (Fe). Полосы в спектре, отвечающие данным перемещениям между относительно близко расположенными уровнями, имеют малую интенсивность и лежат в длинноволновой области.

Перенос заряда от железа к цианогруппам осуществляется за счет возбуждения электронов с занятых уровней $t_{2g}(\pi)$, локализованных преимущественно на металле, на незаполненные разрыхляющие $t_{1g}(\pi^{\text{разр}})$, $t_{2u}(\pi^{\text{разр}})$, $t_{1u}(\pi^{\text{разр}})$ и $t_{2g}(\pi^{\text{разр}})$, из которых $t_{1g}(\pi^{\text{разр}})$ и $t_{2u}(\pi^{\text{разр}})$ целиком, а $t_{1u}(\pi^{\text{разр}})$ и $t_{2g}(\pi^{\text{разр}})$ наиболее локализованы на лигандах. Из этих переходов для $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ иона дозволены правилами отбора только ${}^1A_{1g} \rightarrow {}^1T_{1u}$, т.е. $t_{2g}(\pi) \rightarrow t_{1u}(\pi^{\text{разр}})$ и $t_{2g}(\pi) \rightarrow t_{2u}(\pi^{\text{разр}})$. Отвечающие им полосы поглощения имеют высокую интенсивность.

Смещение заряда от CN-группы к железу происходит вследствие возбуждения электронов с заполненных уровней $t_{2u}(\pi^{\text{св}})$, полностью локализованных на лигандах, на свободные $e_g(\sigma^{\text{разр}})$. Данное превращение ${}^1A_{1g} \rightarrow {}^1T_{1u}$ санкционировано правилами отбора для гексацианоферратного аниона. Разность энергий между уровнями $t_{2u}(\pi^{\text{св}})$ и $e_g(\sigma^{\text{разр}})$ составляет $60\,000\text{ см}^{-1}$, поэтому на такую трансформацию следует затратить большую энергию, в связи с данным фактом описывающая его полоса поглощения в видимой или ближней ультрафиолетовой области спектра наблюдаться не может.

Таким образом, в спектре поглощения $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ в видимой и ближней ультрафиолетовой области регистрируются две полосы $d-d$ -переходов и две полосы переноса заряда от железа к цианогруппам.

Образование σ -связей $\text{M} \leftarrow \text{N}$, уменьшающих заряд на цианогруппах, содействует ослаблению σ -донорно-акцепторной связи $\text{Fe} \leftarrow \text{CN}$ и усилению таковых π -дативных $\text{Fe} \rightarrow \text{CN}$. Это хорошо прослеживается при сравнительном анализе UV-VIS-спектров гексацианоферратов калия и цинка. Для гексацианоферрата калия полоса, соответствующая $d-d$ -переходу ${}^1A_{1g} \rightarrow {}^1T_{1g}$, расположена при $\sim 30\,700\text{ см}^{-1}$, а для ГЦФ цинка $\sim 32\,300\text{ см}^{-1}$. Такой сдвиг объясняется усилением π -дативного взаимодействия, из-за понижения σ -донорно-акцепторного $\text{Fe} \leftarrow \text{CN}$ при создании связей $\text{N} \rightarrow \text{M}$. Сила поля лигандов ($\Delta = 10 \cdot D_g$) мостиковых цианогрупп Fe-CN-M со стороны углерода значительно больше, чем у азота.

Анализ электронного спектра поглощения берлинской лазури с позиций теории поля лигандов показал, что состав данного соединения описывается брутто-формулой $\text{KFe}[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ с неэквивалентными ионами железа. В анионе гексацианоферрата(II) осуществляется связь $\text{Fe(II)} \rightarrow \text{CN}$, напротив внешнесферный катион Fe(III) координируется с этой же цианогруппой ее азотным концом, образуя мостик Fe(II)-CN-Fe(III) . В

связи с этим интенсивный колер данного соединения объясняется электронным переходом с переносом заряда $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-} \rightarrow \text{Fe}(\text{III})$, тогда как в невозбужденном состоянии оптические электроны практически нацело (~99 %) локализованы на анионе $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$.

UV-VIS-спектроскопия также применяется в нефтехимии для исследования продуктов перегонки нефти и др.

Основные приемы фотометрических измерений [12]. В количественном спектрофотометрическом анализе для установления состава вещества и других его параметров применяют зависимость оптической плотности от концентрации исследуемого объекта. Определение концентрации вещества в данном случае выполняют с использованием методов: градуировочного графика (калибровочных кривых); молярного или удельного коэффициента поглощения и добавок стандарта.

В *методе градуировочного графика* для нахождения указанной зависимости применяют закон Бугера-Ламберта-Бера (4.2). Графически он выражается уравнением прямой функции A_λ (или D) от концентрации. Однако эта линейная зависимость чаще всего не выполняется. Поэтому для построения графика следует существенно повысить количество точек зависимости A_λ стандартных растворов от их концентрации, т.е. более пяти. Для надежности анализа существует правило: график следует строить не менее по трем или четырем точкам. Трудность приготовления эталонных растворов и влияние «третьих» компонентов (сами не определяются) на результаты измерения являются недостатками этого способа. Однако он обладает высокой точностью, поэтому и получил широкое применение.

Метод молярного коэффициента поглощения применим к растворам, обязательно подчиняющимся основному закону фотометрии. Методика следующая: готовят несколько растворов стандартной концентрации $C_{\text{ст}}$ и измеряют их оптическую плотность или светопоглощение $A_{\text{ст}}$. При этом коэффициент молярного светопоглощения ϵ_λ вычисляют как частное от деления $\epsilon_\lambda = C_{\text{ст}}/A_{\text{ст}}$. Находят среднее арифметическое этих величин. Очень трудно определить истинное значение ϵ , поэтому $\epsilon_{\text{ср}}$ лучше вычислить, используя табличные данные. Затем измеряют оптическую плотность исследуемого раствора и рассчитывают концентрацию вещества по формуле (4.6).

$$C_x = A_x / \epsilon_\lambda \cdot l \quad (4.6).$$

В *методе добавок* первоначально находят оптическую плотность анализируемого раствора A_x с концентрацией C_x . Далее в исследуемый раствор добавляют известное количество анализируемого объекта с концентрацией $C_{ст}$ и повторяют эксперимент, определяя $A_{x+ст}$. Проведя соответствующие математические преобразования для расчета искомой концентрации C_x получают формулу (4.7).

$$C_x = C_{ст} [A_x / (A_{x+ст} - A_x)] \quad (4.7).$$

4.9. Инфракрасная спектроскопия

Инфракрасная спектроскопия (ИК) относится к колебательному спектроскопическому методу анализа и также основана на взаимодействии вещества с ЭИ в инфракрасном интервале длин волн [1, 6, 15, 18]. Данный метод является наиболее информативным, универсальным, доступным и простым. Поэтому он нашел широкое применение в исследовании состава и структуры соединений, как для качественного, так и для их количественного анализа.

Немного истории. Тепловое инфракрасное излучение было обнаружено Уильямом Гершелем в конце 18 в, а ИК-спектры поглощения молекул были получены лишь в начале 20 в.

В ИК-области (начиная с красного края видимой его части) спектра кинетическими единицами, взаимодействующими с излучением, являются группы из двух-трех атомных остовов. При этом обмен энергией происходит только в том случае, если он сопровождается изменением дипольного момента поглощающей группировки за счет увеличения ее амплитуды колебаний. Поэтому ИК-спектры называют еще колебательными. Они связаны с переходами между дискретными колебательными энергетическими уровнями, с колебаниями атомных остовов относительно равновесных положений и определяются строением молекулы.

Колебательная спектроскопия в отличие от UV-VIS-спектроскопии оперирует понятием частоты ν и использует их широкий диапазон, а именно от очень низких (10 см^{-1}) до высоких ($5\,000 \text{ см}^{-1}$). Частоты колебательных спектров применяются также для расчета силовых полей молекул, то есть определения сил взаимодействия атомных остовов в молекуле различного типа. Получаемые при этом спектры называют инфракрасными, а колебательная спектроскопия – инфракрасной (ИК-спектроскопией). ИК-область электромагнитного излучения обычно делят

на ближнюю (от 3 600 до 1 400 см^{-1}), среднюю или т.н. фундаментальную (1 400 – 300 см^{-1}) и дальнюю (300 – 20 см^{-1}). Шкала приборов в ИК-спектроскопии градуируется в волновых числах $\omega = 10^4/\lambda, \text{см}^{-1}$.

Молекулы – это системы, поведение которых описывают законами классической механики. При количественном анализе расчеты частот и форм колебаний составляют прямую задачу, а силовых постоянных в выражении для потенциальной энергии $U(q)$ – обратную. В настоящее время, зная структуру и силовые постоянные и основываясь на теории колебаний молекул, можно рассчитать спектр. Но провести расчет структуры по установленному спектру не всегда возможно.

Любая молекула характеризуется тремя формами движения: колебательной, вращательной и поступательной. В связи с этим внутренняя энергия молекулы складывается из трех её составляющих, а именно, колебательной, вращательной и электронной. Молекулы, как и атомы, характеризуются определенным индивидуальным набором дискретных уровней энергии. Так, колебательная энергия связана с колебаниями атомных остовов молекулы около положения равновесия. В процессе движения молекул наблюдаются переходы с одного энергетического уровня на другой. В ходе этих перемещений и образуется молекулярный спектр.

Частоту светопоглощения вычисляют по известному правилу частот Бора (4.1). При этом принимают условие, что энергии электронного и вращательного состояний являются константами, т.е. $\Delta E_{\text{эл}} = \Delta E_{\text{вр}} = 0$. И тогда формула (4.1) принимает вид (4.8)

$$\nu_{\text{кол}} = \Delta E_{\text{кол}}/h = (E'_{\text{кол}} - E''_{\text{кол}})/h \quad (4.8).$$

Обычно разность энергии между двумя колебательными уровнями лежит в интервале от 0,50 до 0,05 эВ (рис. 4.10). Перемещение с одного на другой происходит за счет поглощения кванта света частотой $\nu = 4000 - 100 \text{ см}^{-1}$ или длиной волны $\lambda = 2,5 - 100 \text{ нм}$, что относится к инфракрасной области спектра. При пропускании инфракрасных лучей через исследуемый объект будет происходить поглощение излучения, имеющего частоту $\nu_{\text{кол}}$, определяемую по формуле (4.8). Результатом этого служит появление соответствующих полос поглощения на фоне сплошного спектра.

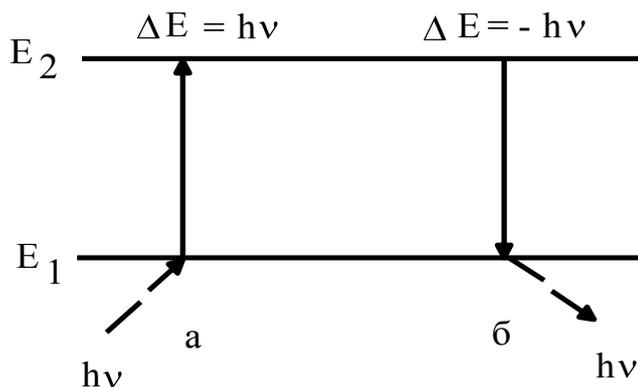


Рис. 4.10. Схема квантовых переходов между колебательными энергетическими состояниями при поглощении (а) и испускание кванта (б)

Нормальные колебания (НК) молекулы. Любая нелинейная молекула, включающая в себя N число атомов, обладает $(3N - 6)$ колебательными степенями свободы, а линейная – $(3N - 5)$. Обычно принимают следующее: ядерные (атомные) остовы молекул совершают колебания в среднем электрическом поле, создаваемом электронами. Такие колебательные движения относятся к нормальным. При этом все ядерные остовы имеют равные по величине частоты и фазы, но амплитуды колебаний отдельных ядер могут быть различны, и, даже иногда равны нулю. Любое НК описывается двумя параметрами. Это частота и форма. При этом форма рассматривается как комплекс амплитуд колебаний всех составляющих молекулу атомных остовов.

Для молекулы, состоящей из двух атомных остовов, число независимых параметров, характеризующих её колебательное состояние, равно $n = 3N - 5 = 1$. Им служит межъядерное расстояние r . Поэтому такая молекула обладает всего одним колебанием. Это растяжение и сжатие связи.

В колебательных спектрах в некоторых случаях отмечаются линии составных частот и обертонов. Первые представляют собой сумму или разность частот двух основных колебаний. Вторые обладают вдвое большей частотой, чем нормальные колебания. И те и другие активны (обнаруживаются) в основном в ИК-спектрах поглощения. Нормальные колебания, которые может иметь молекула, не все бывают активны. Так, в ИК-спектрах, регистрируются те, при которых меняется дипольный момент молекулы.

Любое химическое вещество обладает определенным числом НК. Для описания гетероядерных молекул используют принцип классической механики.

При этом атомные остовы обозначают шариками, которые связаны пружинками. Шарики колеблются около положения равновесия. Положение любой N -атомной молекулы определяется своими нормальными координатами. Смещение с этого положения приводит к образованию соответствующих колебаний Q_i . Нормальные координаты представляют собой линейную комбинацию естественных координат g_i колебаний. Она означает сдвиг атомных остовов с первоначального равновесного положения для какого-то одного колебательного состояния и определяется изменением величин расстояний и углов между ядерными остовами. У любого многоядерного соединения каждое $3N - 6$ нормальное колебание Q_i имеет свою индивидуальную диаграмму потенциальной энергии, в которой абсцисса суть нормальная координата. У НК Q_i происходит изменение координат q_i во времени. Они меняются на одинаковые величины v_i и q_i независимо друг от друга. Символ v_i характеризует частоту НК и различается лишь амплитудами колебаний Q_{i0} .

Нормальные колебания обозначают принятыми в механике формами и буквами (рис. 4.11). Чаще всего в ИК-спектре молекул наблюдаются валентные (в направлении валентной связи) и деформационные колебания. Первые отвечают движению атомных остовов вдоль линии валентной связи и обозначаются символом ν . При вторых наблюдается снижение или рост угла между связями. Их обычно помечают буквой δ .

Атомные остовы большинства молекул в равновесном состоянии находятся симметрично относительно некоторых плоскостей, осей или точки (центра). При этом отмечают, что молекула в равновесной конфигурации обладает симметрией по отношению к её элементам: плоскостям, осям, центрам и зеркальноповоротным осям. Каждому из них соответствует своя операция. При обладании симметрией все формы НК молекулы характеризуются определенными свойствами, так как колебания совершаются около положения равновесия. Любая конфигурация НК индивидуально перестраивается при осуществлении какого-либо действия симметрии. При этом по отношению к любой операции симметрии формы нормального колебания: остаются неизменными (симметричные); меняют знак на обратный (антисимметричные) или переходят в другую конфигурацию НК (вырожденные).

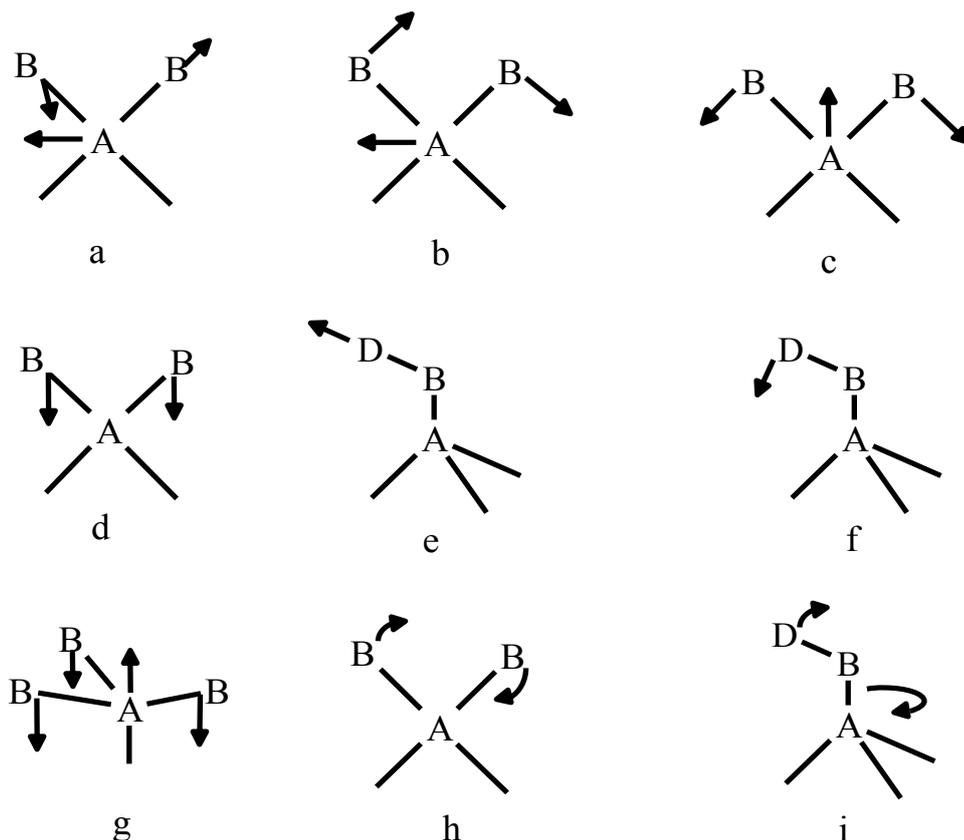


Рис. 4.11. Формы нормальных колебаний: $a - \nu^a$ (stretch) – асимметричное валентное; $b - \rho$ (rocking – маятниковое; $c - \delta^s$ (deformation) – симметричное деформационное (ножничное); $d - \omega$ (wagging) – веерное; $e - \nu^s$ – симметричное валентное; $f - \sigma$ – плоскостное деформационное; $g - u$ – симметричное деформационное (umbrella – зонтичное); $h - t$ – крутильно-деформационное (twist); $i - \tau$ (torsion) – крутильное

Если колебания симметричны по отношению ко всем элементам симметрии, то их называют полносимметричными. Два или три нормальных колебания, присутствующие в спектре и имеющие одинаковые частоты, соответственно называют дважды или трижды вырожденными (взаимно поглощающимися). Нумерацию частоты колебаний начинают с полносимметричных высочайшей частоты и проставляют в порядке их убывания. Далее по тому же признаку нумеруют асимметричные колебания. Симметричные, асимметричные и вырожденные колебания отличают указанными индексами s , as и d . При графическом изображении формы стрелок указывают смещения атомных остовов в НК (рис. 4.10).

Рассмотрим, какие колебания наблюдаются в трехатомных молекулах (нелинейной и линейной).

Так у нелинейной молекулы воды отмечается $n = 3N - 6 = 3$ три нормальных валентных колебания Q_1 , Q_2 и Q_3 . Два из них, а именно первое и третье, симметричные ν_s и одно асимметричное ν_{as} . Первое колебание является полностью симметричным валентным. Второе полностью симметричным деформационным.

У линейной молекулы CO_2 наблюдается $n = 3N - 5 = 4$ нормальных колебаний Q_1 , Q_{2a} , Q_{2b} и Q_3 . Первое и третье это полностью симметричное и асимметричное валентные колебания. Дважды вырожденными являются НК Q_{2a} и Q_{2b} (рис. 4.12).

В ИК-спектроскопических исследованиях для создания спектра применяют полихроматический источник. Образующееся излучение имеет интенсивность I_0 и после источника направляется на анализируемый объект и поглощается им. При этом выполняется условие: чем больше квантов энергии поглощается веществом, тем ниже величина пропускания I/I_0 .

Поглотив свет, молекула в ходе излучательных или безизлучательных перемещений, возвращается на уровень с наименьшей энергией. При графическом получении спектра поглощения по оси Y (ординат) откладывают интенсивность излучения I/I_0 или в процентах $I/I_0 \cdot 100\%$, а по оси X (абсцисс) волновое число ω , cm^{-1} (рис. 4.13).

Для описания спектра наиболее часто пользуются понятием «терм». При этом спектральный терм обозначается буквой T и представляет собой энергию колебаний молекулы E_v , размерность которой составляет cm^{-1} , а именно формула (4.9), где E_v – энергетическое состояние молекулы, Дж; h – постоянная Планка, Дж•с; c – скорость света, $cm \cdot c^{-1}$.

$$T = E_v/hc \quad (4.9).$$

При этом через термы, зная разницу энергий уровней, можно определить волновое число любой спектральной линии:

$$\omega = (E_2 - E_1)/hc = \Delta E/hc = T_2 - T_1.$$

В сложных молекулах большие затруднения вызывает отнесение наблюдаемых полос к той или иной форме колебаний, а также отделение основных полос от обертонов и составных частот (рис. 4.14). Однако, несмотря на это, колебательные спектры дают обширную информацию о строении молекул.

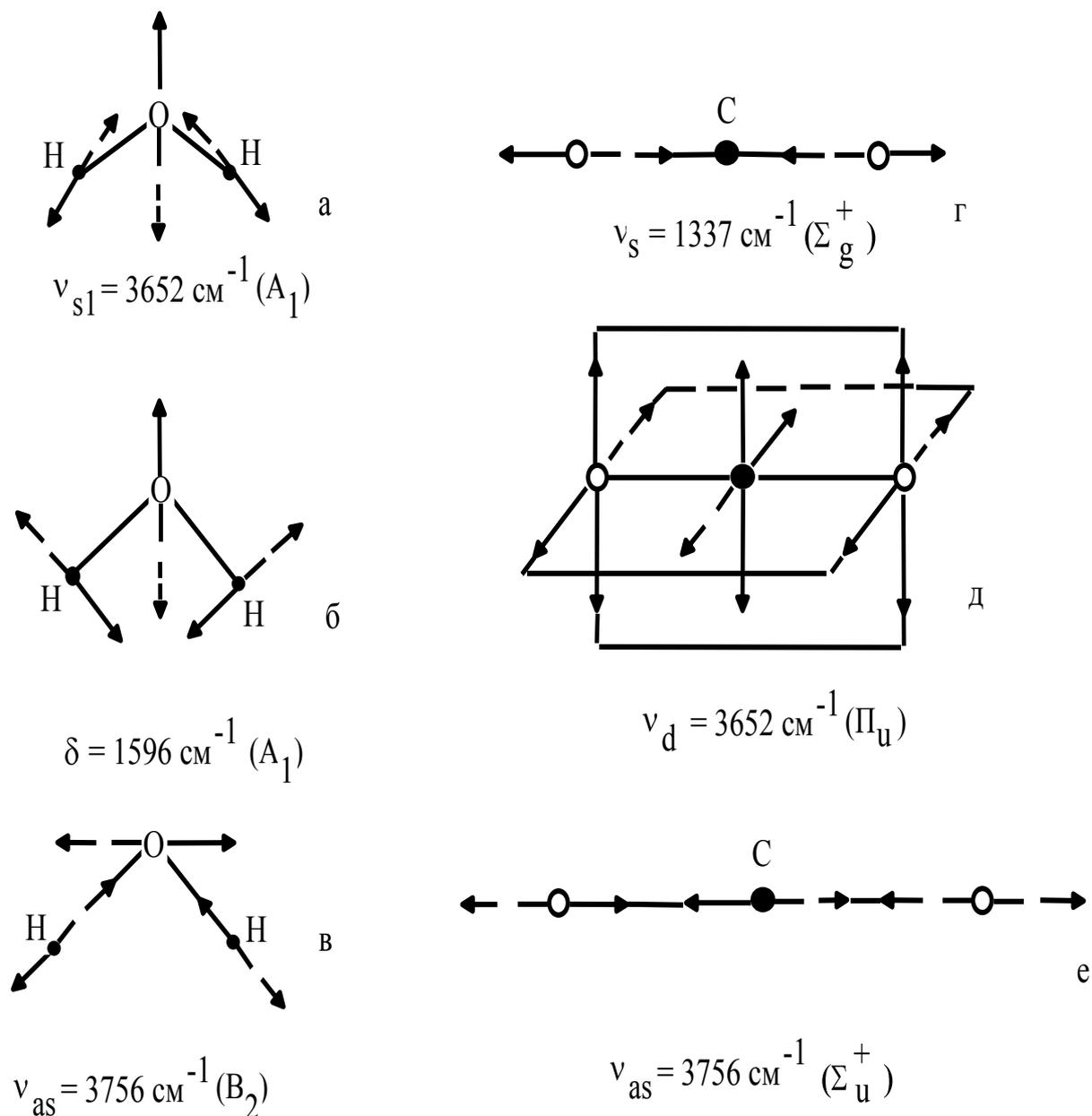


Рис. 4.12. Нормальные колебания молекулы воды: а – валентное симметричное; б – деформационное симметричное; в – валентное асимметричное и углекислого газа; г – валентное полностью симметричное; д – дважды вырожденное и е – валентное асимметричное

Основными параметрами ИК-спектра являются положение (частоты полос), количество, интенсивность и ширина линий.

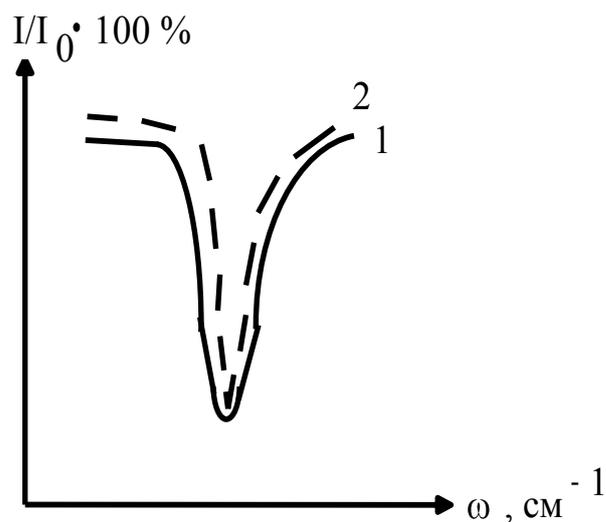


Рис. 4.13. Спектральная полоса поглощения (1),
естественная ширина полосы (2)

Характеристичность частот в ИК-спектрах и структурный анализ. Известно, что колебаниям определенных атомных остовов или их групп в молекуле соответствуют свои частоты или длины волн – характеристические. Их появление – это результат слабого взаимодействия колебания отдельной группы атомных остовов или связей с таковыми прочей доли молекулы. На частоту (длину волны) этих колебаний влияют структура данной группы и характер связи в ней. Таким образом, молекулы различных соединений, в состав которых входят одинаковые группы атомных остовов или связей, всегда имеют разные колебательные спектры. Но в последних постоянно можно найти одну или более подобных ν , характеристических для той или иной группы ядерных остовов или связей. Наличие характеристических полос (ХП) в каждой группе соединений служит аналитическим сигналом в молекулярном спектральном исследовании. Зная положение ХП в спектре, и без дополнительных вычислений можно установить структуру молекулы химического соединения. Именно по ним и делают вывод о составе и структуре соединения. Самые значимые и верно трактуемые ХП постоянно находятся в коротковолновой или высокочастотной области от $4\ 000$ до $1\ 500\ \text{см}^{-1}$. Длинноволновая или низкочастотная часть ИК-спектра ($\nu < 1\ 500\ \text{см}^{-1}$) всегда содержит очень большое число полос поглощения различных групп. Однако для каждого гетероядерного соединения она является персональной или специфической. Её недаром называют «областью отпечатков пальцев».

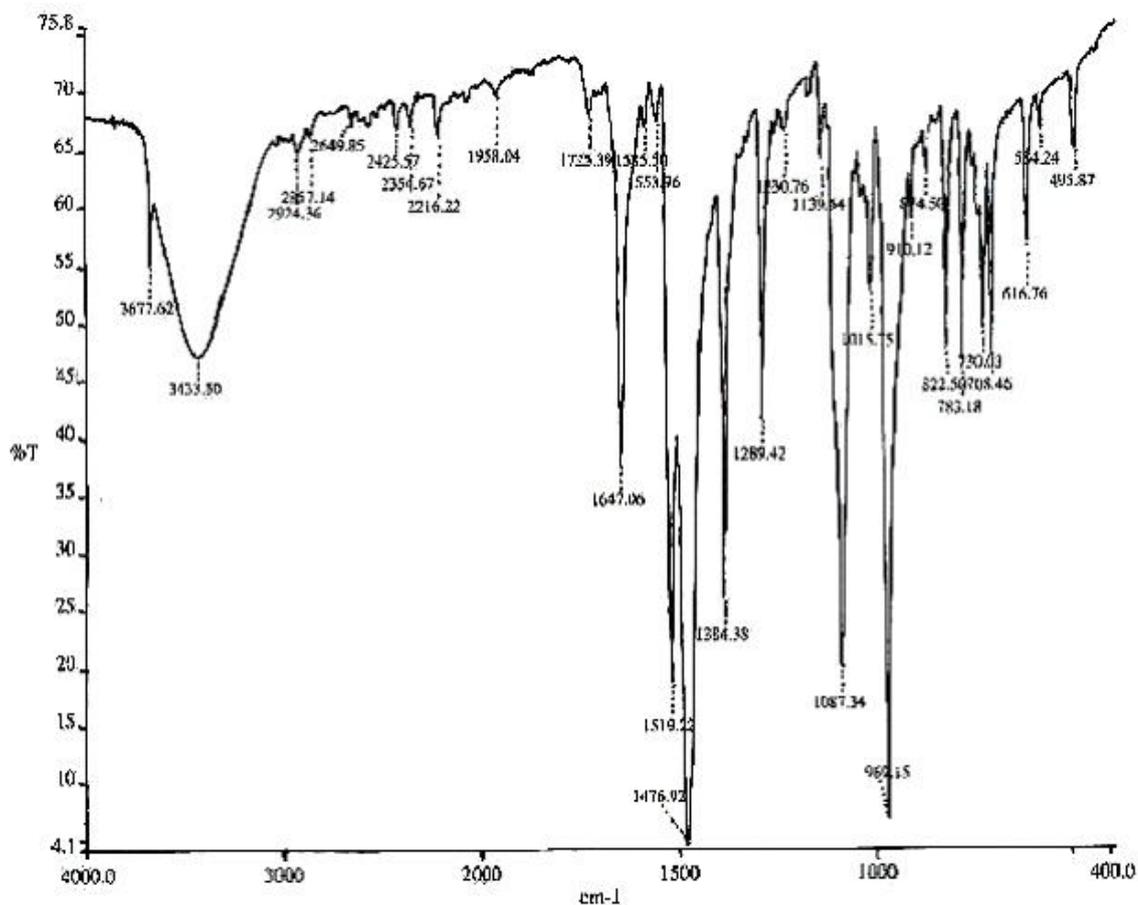


Рис. 4.14. Инфракрасный спектр поглощения раствора трис-(пентафторфенил) германа $[(C_5F_5)_3GeH]$ в диоксане $C_4H_8O_2$, снятый на ИК-Фурье-спектрометре Bruker Equinox 55/S

Например, в ИК-спектрах различных производных 3-бензоилтиомочевин имеются две полосы поглощения средней интенсивности в области $3\ 450 - 3\ 150\ \text{см}^{-1}$, отвечающие колебаниям (ν) NH-групп. Кроме того, в спектрах свободных 3-бензоилтиомочевин наблюдаются полосы поглощения, связанные с колебаниями групп, содержащих карбонильный кислород $\nu C=O$ ($1\ 670 - 1\ 650\ \text{см}^{-1}$); $\nu NHCO$ ($1\ 590 - 1\ 530\ \text{см}^{-1}$), а также серу NCS ($1\ 390 - 1\ 335\ \text{см}^{-1}$); NHCS ($1\ 290 - 1\ 105\ \text{см}^{-1}$) и CS ($820 - 700\ \text{см}^{-1}$); а 8-меркаптохинолина и его производных основными являются полосы поглощения, лежащие в областях $3\ 100 - 2\ 900\ \text{см}^{-1}$; $2\ 550 - 2\ 400\ \text{см}^{-1}$ и $670 - 655\ \text{см}^{-1}$ и относящиеся к валентным колебаниям (ν) NH, SH- и CS-групп соответственно.

Истинная величина характеристических полос обычно описывает целую группу атомов, как видно из приведенных примеров. Её расположение зависит от различных внешних и внутренних факторов.

В зависимости от нахождения этой группы в разных частях молекулы (край цепи с разветвлением и без него, в середине молекулы и т.д.) она будет иметь отличное значение. Таким образом, по величине ν устанавливают не только наличие той или иной группы, а также тип располагающихся рядом и их положение. Величина ХП определяется также и агрегатным состоянием анализируемого объекта, типом его растворителя и другими.

Качественный анализ по колебательным спектрам. Применение колебательных спектров для качественного анализа химических соединений включает установление их состава и структуры, а также идентификацию неизвестных веществ. Исследование молекулы ИК-спектроскопическим методом наряду с получением спектра включает и его расшифровку. Это наиболее сложная задача по сравнению с первой. Она связана, во-первых, с тем, что интенсивности полос поглощения не пропорциональны концентрациям соответствующих групп, которые они описывают. Смещения ХП, происходящие в спектрах, не всегда поддаются объяснениям. Чаще всего качественный анализ дает лишь приблизительное установление существования тех или иных функциональных групп в молекуле – это при идентификации синтезированных вновь соединений, не имеющих родоначальника группы.

Что же касается установления факта взаимодействия двух соединений и структуры сформировавшихся продуктов, здесь все намного проще. Зная основные ХП исходного реагента и их местоположение, по смещению этих полос в спектре продукта делают вывод об образовании нового соединения и его примерной структуре (рис. 4.15).

При исследовании химического соединения (ХС) обязательно необходимо анализировать весь полученный спектр, а для этого следует знать приблизительную структурную формулу исследуемого соединения.

Так при анализе ХС и их производных в спектрах всегда можно найти общие области, относящиеся к некоторым основным группам атомных остовов, их местоположению. Здесь также дается пояснение о типе колебаний – валентное (симметричное, асимметричное), деформационное и т.д. и об их смещении. Например, область колебаний NH-группы составляет $3\ 500 - 2\ 500\ \text{см}^{-1}$. При снятии спектра в разбавленных растворах инертных растворителей обычно регистрируется полоса поглощения, обусловленная валентными колебаниями неассоциированных групп NH. Чтобы не спутать, следует знать, что слабая полоса в данном интервале может быть первым обертоном поглощения C=O-группы.

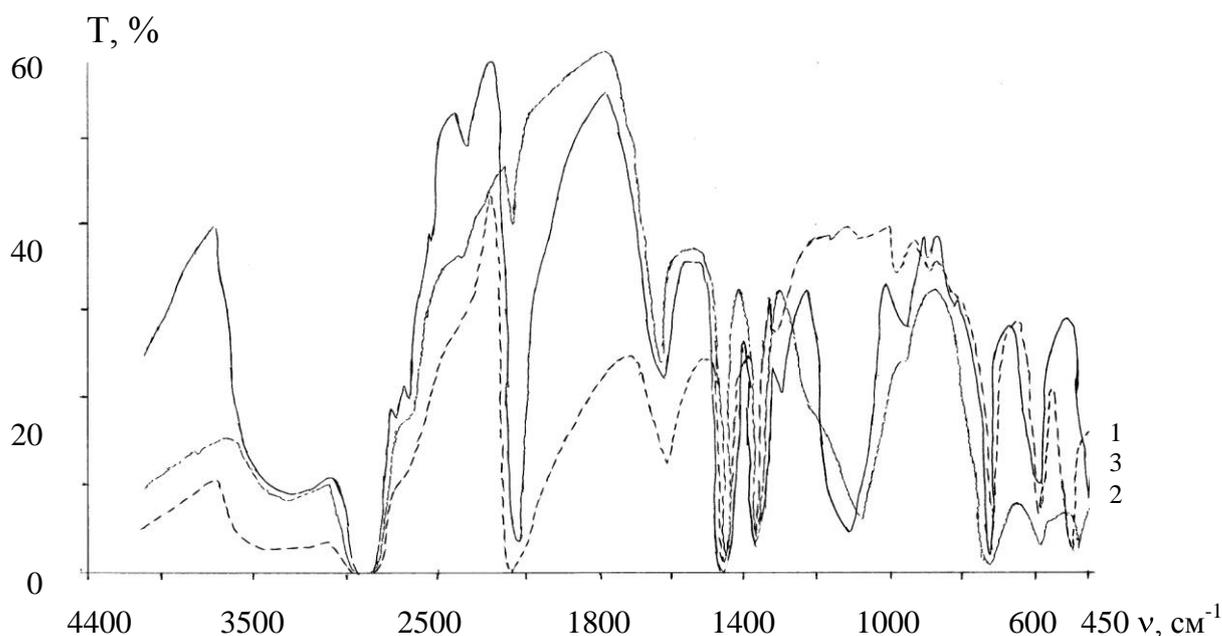


Рис. 4.15. ИК-спектры: 1. биметалльного MnFe -гексацианоферрата(II) (.....)
 $C_F = 0,30$ моль/дм³, $C_M = 7,0 \cdot 10^{-2}$ моль/л, $t = 6$ мин,
 2. $\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3$ – (-----), 3. $\text{Mn}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ – (—) ($C_F = 0,30$ моль/дм³)

Так поступают с определением каждой характеристической полосы основных функциональных групп и её нахождением в спектре.

По ИК-спектрам возможно установить предварительно структуру химического соединения, а именно определить как, в какой последовательности и какой связью соединены атомные остовы в веществе. Например, по вычисленным силовым константам, определенным по полученным ИК- и КР-спектрам гексацианоферратных комплексов d-металлов, было установлено, что в них цианогруппы координированы через атомный остов углерода с таковыми железа и через атомный остов азота с таковыми других d-металлов, составляющих внешнюю сферу координационного соединения.

По картине спектра и проведенным по ним расчетам можно также установить тип химической связи между атомными остовами в соединении, а именно, например, σ -донорно-акцепторной или π -донорно-акцепторной является связь $\text{M} \leftarrow \text{CN}$ в гексацианоферратах d-металлов.

В некоторых случаях по изменению величины основных колебательных частот в ИК-спектрах можно делать выводы о различии в свойствах. Например, для гексацианоферратов металлов установлена связь

между ростом $\nu(\text{CN})$ и уменьшением их растворимости в воде (по отрицательным логарифмам растворимости).

При исследовании состава и структуры химического соединения ИК-спектроскопическим методом следует воспользоваться информацией, полученной в результате других способов анализа. Так достаточно точно должен быть установлен состав и чистота исследуемого объекта, а также необходимо использовать данные других физических методов исследования – УФ-, ЯМР-спектров и т.д.

При расшифровке ИК-спектров органических соединений и их производных существует четко установленная последовательность определения полос поглощения тех или иных функциональных групп или радикалов.

Начинают обычно с области спектра от $2\ 800$ до $3\ 000\ \text{см}^{-1}$, в которой обычно проводят определение CH_3 - и CH_2 -радикалов по входящим в них полосам поглощения групп C-H . Далее переходят еще в более высокочастотную область, а именно, $3\ 000$ – $3\ 100\ \text{см}^{-1}$. В ней обычно можно обнаружить полосы поглощения групп $=\text{CH}_2$ и $=\text{CH-}$, существующих в ароматических и циклопропановых углеводородах. Углубляясь еще более в область частот до $3\ 700\ \text{см}^{-1}$, можно обнаружить полосы валентных колебаний ацетиленовой ($3\ 300\ \text{см}^{-1}$) и OH- , NH_2 - и NH- групп. Их положение определяется участием водорода в образовании водородных связей. Они вызывают смещение полосы поглощения, например, в область низких частот для OH- группы, а именно до $2\ 500\ \text{см}^{-1}$. Величина сдвига указывает на прочность водородной связи. Все полосы ацетиленовой ($3\ 300\ \text{см}^{-1}$) и OH- , NH_2 - и NH- групп имеют высокую интенсивность. По этому участку спектра также можно установить существование молекул воды в составе соединения. В области $3\ 600$ – $3\ 200\ \text{см}^{-1}$ при наличии воды всегда будет проявляться полоса поглощения валентного колебания OH- группы. Вторая полоса молекулы воды регистрируется всегда в области $1\ 650\ \text{см}^{-1}$.

Спускаемся в область низких частот ($2\ 800$ – $2\ 500\ \text{см}^{-1}$) и можем обнаружить полосы валентных колебаний метоксила OCH_3 , метил- и диметиламиногрупп, альдегидного водорода $-\text{HC=O}$ ($\sim 2\ 700\ \text{см}^{-1}$) и меркаптанов ($\nu_{\text{SH}} \cong 2\ 500\ \text{см}^{-1}$). Все они имеют слабую интенсивность. Еще ниже $2\ 500$ – $2\ 000\ \text{см}^{-1}$ открываем группы с тройными связями $\text{C}\equiv\text{C}$ и $\text{N}\equiv\text{C}$. По интенсивности они бывают или сильными, или слабыми. Очень слабые в симметричных ацетиленах и кислородсодержащих нитрилах.

Наиболее информативна для органических соединений область 2 000 – 1 500 см^{-1} . Она содержит полосы поглощения валентных колебаний различных двойных связей C=O, C=C, C=N или N=N, входящих в составы олефиновых, циклоолефиновых, ароматических и гетероциклических соединений, а также карбонильные и их азотистые аналоги (имины, оксимы, гидразоны), карбоновые кислоты и все их производные.

Как указано в работе [15], валентное колебание карбонильной группы в различных молекулах характеризуется полосой, лежащей приблизительно при 1 700 см^{-1} . Положение этой полосы слегка варьирует ($\pm 150 \text{ см}^{-1}$), что может быть обусловлено изменением массы группировки, к которой присоединена карбонильная группа, ее индуктивным эффектом сопряжения. Обнаружение полосы в данном диапазоне частот ещё не может служить основанием для её однозначного отнесения. Наличие предполагаемой группировки должно быть подтверждено нахождением других характеристических полос поглощения данного структурного фрагмента.

В этой же работе [15] отмечается, что, к сожалению, в сложных молекулах существует много перекрывающихся групповых колебаний и отнесение полос в спектрах становится трудным делом. Эту проблему можно решить экспериментально. Если спектр соединения снимать в растворителе, способном к образованию водородной связи, или в присутствии растворителей кислотного характера, то происходят характеристические сдвиги, облегчающие отнесение полосы некоторых функциональных групп (например, C=O).

Интенсивность спектральных линий. Любой спектр содержит линии разной интенсивности [15]. Некоторые переходы не проявляются совсем. Интенсивность зависит от полярности связей и заселенности колебательных состояний. Полярные группировки атомов разной электроотрицательности (C=O, N=O, S=O и т.п.) характеризуются очень высокой интенсивностью полос валентных колебаний. Но двойные и тройные связи между одинаковыми атомами (C=C, C \equiv C, N=N) имеют средние или слабые полосы валентных колебаний, а в симметричных структурах такие колебания вообще неактивны.

Интенсивности линий в спектре, обусловленных переходом молекулы из некоторого начального состояния с энергией E_i в конечное состояние E_f , зависят, в частности, от числа молекул, которые имеют энергию E_i , т.е. от заселенности энергетического уровня.

Ширина спектральных линий. Полосы в спектре имеют разную ширину [15]. Ширина увеличивается с ростом температуры, так как при

этом повышается скорость движения молекул. Но и при низких температурах ИК-спектры не являются линейчатыми, поскольку всегда имеет место уширение за время жизни. Возбужденные состояния (ВС) имеют конечное время жизни. Короткоживущие ВС характеризуются широкими; долгоживущие – узкими линиями. Поэтому линии в спектре всегда покрывают интервал частот. Следовательно, для времени жизни 10^{10} с уширение будет составлять $\sim 0,5 \text{ см}^{-1}$; много это или мало – зависит от требуемого разрешения.

Исследование механизма химических реакций. Для получения информации о возможных путях протекания процесса, а также о промежуточных веществах, необходимо знать, какие вещества и в каких соотношениях образовались в результате реакций. В этом отношении ИК-спектроскопия дополняет другие методы исследования. Целесообразно предварительно разделить образовавшуюся в ходе реакции смесь на отдельные фракции путем совместного использования препаративного хроматографа и спектрометра. Например, таким методом исследована с помощью ИК-спектроскопии с Фурье-преобразованием кинетика реакции образования нитрозоаминов из диэтанолamina. Реакцию контролируют по возрастанию поглощения NO-групп образующегося нитрозоамина (1460 см^{-1}) или по снижению (1628 см^{-1}) и характеристических полос диэтанолamina (2970 и 1150 см^{-1}); одновременно наблюдается увеличение высоты пика при 1380 см^{-1} , связанное с образованием неорганических нитратов (в данном случае HNO_3). После усреднения полученных значений определяется суммарный порядок реакции, порядки реакции по ДЭА и NO_2 с применением метода начальных скоростей реакций. При этом поддерживают постоянную концентрацию одного из реагентов, а концентрацию другого (R) варьируют в молярном соотношении. Порядок реакции r находят из соотношения $\ln V = \ln(\Delta[R]/\Delta t)_0 = r \ln[R]_0 + \text{const}$, где V – начальная скорость реакции.

Предложена приставка к ИК-спектрометру, предназначенная для мониторинга хода химических реакций, проводимых в специальном реакторе, снабженном зеркальной стенкой. Система включает погружной зонд, связанный со спектрометром волоконно-оптическим световодом, по которому в реактор поступает излучение от источника и отводится аналитическое излучение к детектору.

Благодаря современным достижениям в области волоконной оптики появилась возможность непрерывного контроля кинетики химических

реакций в условиях производственных реакторов. Особенно полезно для этих целей использовать ИКС с Фурье-преобразованием с измерением полного отражения и передачей информации о ходе реакции в спектрометр от погруженного волоконно-оптического зонда. Например, такая система может применяться для контроля работы экструдера при температурах до 300 °С и давлении до 700 бар. Возможно использование этого метода для изучения *in situ* твердофазных органических реакций.

Изучение межмолекулярных взаимодействий и процессов комплексообразования проводится аналогично описанному выше исследованию кинетики химических реакций, а также изучению комплексообразования методом УФ-спектроскопии.

Необходимое условие применимости метода – наличие взаимно неперекрывающихся участков в спектрах веществ, образующих смесь. Для образца вещества, не содержащего примесей, методом ИКС можно установить с высокой степенью надежности не только основную структуру, но даже незначительные ее детали, обусловленные способом получения или переработки [1].

Количественный анализ сложных объектов основан на том, что каждая из анализируемых групп имеет свое специфическое химическое строение, а следовательно, и свои, характерные только для него полосы поглощения. Все вещества, кроме оптических изомеров, имеют различные ИК-спектры, которые часто называют «отпечатками пальцев» молекулы. Метод ИКС почти универсален по своим возможностям; образцы могут быть жидкими, твердыми, газообразными, бесцветными или окрашенными. Наиболее достоверная информация может быть получена для высокомолекулярных образцов регулярной структуры с линейной конфигурацией цепи, когда вклад концевых групп, аномальных звеньев, точек разветвления и нерегулярностей других типов минимален.

В тех случаях, когда не ставится задача установления взаимного расположения атомов в молекуле, а требуется определение лишь количественного содержания соответствующих групп, вопрос сводится к выбору аналитической полосы поглощения (ПП), измерению ее интенсивности и сравнению последней с яркостью той же полосы в эталонном соединении. В качестве аналитической выбирается по возможности изолированная ПП, наличие которой в спектре обусловлено присутствием в исследуемом образце искомого сочетания атомных остовов [1].

В основе количественного анализа, также как и в UV-VIS-спектроскопических исследованиях, лежит известный закон Бугера-

Ламберта-Бера (4.2). В данном случае также пользуются его логарифмической формой (4.3).

Аппаратурное оформление метода. Серийные одно- и двухлучевые спектрофотометры, используемые для изучения низкомолекулярных соединений, имеют достаточную разрешающую способность и чувствительность для исследования большинства полимеров. Однако для работы в дальней области спектра (вплоть до 250 мкм или $4\ 000\ \text{см}^{-1}$) необходимы специальные вакуумные спектрометры с дифракционными решетками [1]. ИК-спектрометры, не снабженные логарифматором или ЭВМ, записывают спектр поглощения. Значение оптической плотности вычисляется только для тех частот, которые выбраны в качестве аналитических, по таблицам, расчетным формулам или с помощью ЭВМ. Современные приборы дают спектр, в котором интенсивность поглощения выражается через оптическую плотность. Наиболее распространенные источники излучения – нагреваемые током до $1\ 500 - 1\ 800\ ^\circ\text{C}$ стержни из карбида кремния или оксидов редкоземельных металлов. Длина волны излучения, проходящего через выходную щель, меняется с постоянной скоростью (обычно с помощью вращающегося зеркала в призмном приборе или вращающейся дифракционной решетки). В качестве диспергирующего устройства все чаще используются дифракционные решетки, которые по сравнению с призмами имеют большую дисперсию, мало зависящую от длины волны, и менее чувствительны к температуре. Для достижения наибольшей точности и чувствительности применяют новое поколение техники: *ИК-спектрометры с преобразованием Фурье*, снабженные приставками, позволяющими получать спектры отражения, проводить пиролиз и т. д. При проведении преобразования Фурье оказалось возможным коренным образом изменить конструкцию спектрометра, резко повысить чувствительность и информативность метода. Фурье-ИК-спектроскопия (FTIR) выросла в один из ведущих аналитических методов идентификации химических соединений и определения их концентрации. Области применения этого метода весьма разнообразны – от контроля качества промышленной продукции до практической криминалистики. Благодаря высокой селективности метода становится возможным выполнение количественных измерений компонентов смеси с минимальной подготовкой пробы или вообще без нее, а также в отсутствие деструкции. Фурье-ИК-спектрометр не содержит диспергирующего устройства (призмы или дифракционной решетки). Луч от источника света проходит через полупрозрачное зеркало, расщепляющее его на два – потока, которые затем отражаются от двух плоских

зеркал, из которых одно подвижное, а другое неподвижное, снова сводятся и попадают на детектор. Из-за разного пути, проходимого потоками света при отражении от подвижного и неподвижного зеркал, возникает интерференция лучей, и зависимость интенсивности светопропускания от длины луча – интерферограмма – несет информацию о спектральном составе света. Для выделения этой информации интерферограмма подвергается преобразованию Фурье с помощью встроенной ЭВМ. Поскольку в Фурье-спектрометре отсутствуют элементы, сильно уменьшающие интенсивность лучей (призмы и решетки), на детектор от источника света попадает более интенсивный (на два порядка) поток света, чем на обычных спектрометрах. Поэтому с помощью Фурье-спектрометров можно изучать более толстые или более оптически плотные образцы. Практически такие приборы позволяют точно измерить пропускание, составляющее доли процента. Кроме того, при Фурье-преобразовании резко улучшается соотношение сигнал/шум [1].

ИК-спектроскопические исследования выполняют чаще всего на спектрофотометрах типа «Specord-M80», фирмы Karl-Zeiss (рис. 4.16), предназначенных для снятия ИК-спектров твердых и жидких образцов в диапазоне частот – $4\ 000 - 400\ \text{см}^{-1}$ с фотометрической точностью $\pm 0,2\ \%$, или приборах, снабженных Фурье-преобразователем, например, Фурье-спектрометром 16PCFT-IR (Perkin Elmer, США).



Рис. 4.16. Спектрофотометр «Specord-M80»

4.10. Спектроскопия комбинационного рассеяния

При облучении вещества монохроматическим световым потоком частоты ν_0 в видимой области от 0,4 до 0,7 мкм происходит его комбинационное рассеяние (КР). Явление было открыто в 1928 году; в

зарубежной литературе КР обычно называют эффектом Рамана, откуда возникло название «рамановская спектроскопия».

Если рассеянный свет наблюдать с помощью спектрографа, то обнаружится спектр комбинационного рассеяния, состоящий из яркой полосы ν_0 (возбуждающая) и более слабых ν_i , которые называются линиями комбинационного рассеяния. Разности между частотами линий комбинационного рассеяния и возбуждающей полосой $\Delta\nu_i = \nu_0 - \nu_i$ равны частотам колебаний данной молекулы. Обычно ν_0 относится к видимому свету и спектр КР находится в видимой области. Последний возникает в результате обмена энергией между световыми квантами и молекулами вещества, рассеивающего свет. Фотон с энергией $h\nu_0$ взаимодействует с молекулой, находящейся в данном стационарном состоянии, вызывает переход молекулы на другой, более высокий (или низкий) уровень, энергия которого отличается на величину $h\nu_{\text{кол}}$. Она вычитается из энергии исходного фотона или прибавляется к ней, так что рассеянный фотон имеет энергию $h\nu_0 \pm h\nu_{\text{кол}}$ и, следовательно, частоту $\nu_0 + \nu_{\text{кол}}$. Большая часть этого излучения проходит через вещество без изменения интенсивности, а небольшая его доля (порядка 10^{-5}) рассеивается по различным направлениям. КР-спектр образует излучение, рассеянное под прямым углом к направлению падающего света.

При получении спектров методом испускания электромагнитного излучения молекула переходит из высокоэнергетического состояния в более низкое. Избыток энергии испускается в виде фотона, и фиксируется частота, соответствующая энергии перехода (рис. 4.17б).

КР-спектроскопия – это метод, в котором разница колебательных энергетических уровней молекул $\Delta E = E_{\nu+1} - E_{\nu}$ определяется по уменьшению $\nu_1 < \nu_0$ (стоксовое рассеяние) или возрастанию $\nu_1 > \nu_0$ (антистоксовое рассеяние) частоты рассеянного монохроматического электромагнитного излучения в видимой или УФ областях. Это соответствует случаям а) и б) на рис. 4.17, соответственно. При этом рассеянное излучение с частотой ν_0 называется релеевским.

Поглощение (испускание) кванта происходит в соответствии с соотношением Борна $\Delta E = h\nu$, в том случае, если переход разрешен правилами отбора. Разрешенные переходы проявляются в виде линий в спектре с большой интенсивностью.

Согласно основному правилу отбора в спектрах поглощения и испускания наблюдаются те нормальные колебания, которые сопровождаются изменением дипольного момента молекул, т. е. $\Delta\mu \neq 0$.

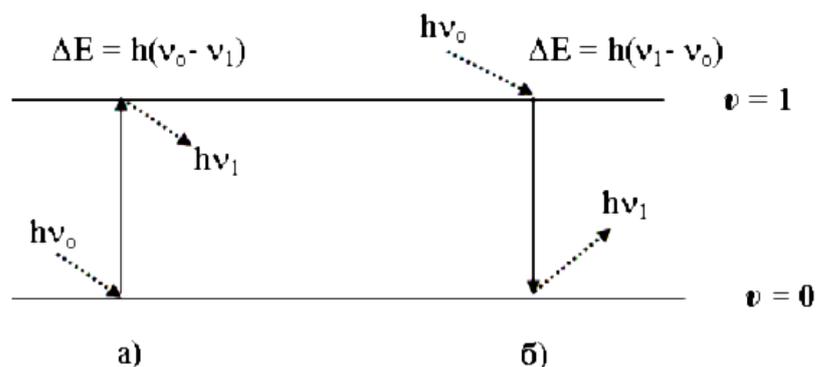


Рис. 4.17. Схема переходов между колебательными энергетическими состояниями при стоксовом (а) и антистоксовом (б) комбинационном рассеянии

Поэтому для двухатомных молекул нормальное колебание будет наблюдаться в спектрах поглощения и испускания только в случае разных по химической природе атомов. Для них изменение длины связи при колебании соответствует требованию $\Delta\mu \neq 0$.

Дополнительным правилом отбора для колебания атомов в молекуле является изменение колебательного квантового числа при переходе на единицу $\Delta v = \pm 1$. Большинство молекул при комнатной температуре ($kT \approx 200 \text{ см}^{-1}$) находится в основном колебательном состоянии, отвечающее $v = 0$. Поэтому основным переходом в колебательной спектроскопии будет переход с основного уровня ($v = 0$) на уровень с $v = 1$ (переход $0 \rightarrow 1$), который называют основным тоном (основная полоса, первая гармоника или фундаментальный переход). Могут наблюдаться и переходы с $\Delta v = \pm 2$ и $\Delta v = \pm 3$, но со значительно меньшей вероятностью. Переходы $0 \rightarrow 2$, $0 \rightarrow 3$ и т.п. называются обертонами или вторыми, третьими и т.д. гармониками. Полосы обертонов заметны только при больших концентрациях веществ. С увеличением v заселённость колебательных уровней резко уменьшается. Поэтому колебательные полосы, отвечающие переходам с колебательных уровней $v > 1$, практически не проявляются [15, 18].

Основное правило отбора для появления колебательного КР-спектра связано с поляризуемостью молекулы: изменяется ли поляризуемость при том или ином нормальном колебании молекулы, т.е. $\Delta\alpha \neq 0$. Если нет ($\Delta\alpha = 0$), то молекула будет неактивна в КР-спектре. Во время колебания гомоядерные (H_2 , N_2 и др.) и гетероядерные (SO , CN и др.) двухатомные молекулы расширяются и сокращаются и молекулярная поляризуемость

при этом изменяется. Колебательные спектры КР дают все молекулы. При этом интенсивность их выше для неполярных молекул и обычно убывает с увеличением дипольного момента вследствие уменьшения поляризуемости.

Таким образом, чтобы получить полную картину колебательных уровней энергии молекулы, необходимо получить её ИК- и КР-спектры. В нелинейных трехатомных молекулах, например H_2O , все колебания активны как в ИК-, так и КР-спектрах. По активности колебаний можно судить о симметрии молекулы. Существует так называемое правило альтернативного запрета, согласно которому у молекул, имеющих центр симметрии, колебания, активные в ИК-спектре, неактивны в КР-спектре, и наоборот.

Для возбуждения спектров КРС обычно применяют различные ртутные лампы, из спектра которых с помощью светофильтра выделяют синюю линию с $\lambda = 435,8$ нм, которой сопутствуют две гораздо более слабые линии при 434,8 и 433,4 нм, практически не вызывающие наблюдаемых полос в спектре. Для наблюдения спектров ранее использовали светосильные спектрографы с несколькими стеклянными призмами и регистрацией на фотопластинке. Затем появились фотоэлектрические приемники (фотоумножители), с помощью которых измерение интенсивности выполняется легче, скорее и точнее, а сам диапазон непосредственного сравнения интенсивностей двух линий становится гораздо более широким. Еще эффективнее оказалось использование дифракционных решеток с двойной монохроматизацией и фотоэлектрической регистрацией. С помощью такого прибора становятся доступными изучению даже такие трудные объекты, как порошкообразные образцы, дающие КРС в поверхностном слое рассеивающего вещества.

Благодаря развитию современных приборов с лазерными источниками возбуждения получение спектров КР превращается в стандартную процедуру. Путем сравнения спектров комбинационного рассеяния света, поляризованного параллельно и перпендикулярно к оси ориентированных макромолекул полимеров, удается выделить линии, чувствительные к изменению ориентации различных фрагментов макромолекул.

Трудности использования методов КРС заключаются в необходимости наличия эталонов, что практически не всегда возможно, а также малой интенсивности спектров и значительно меньшей чувствительности по сравнению с ИК-спектроскопией. Кроме того, успешная работа возможна только с веществами, не флуоресцирующими и

не изменяющимися при интенсивном облучении. В области собственного поглощения вещества (те в случае окрашенных образцов) может наступать значительное увеличение интенсивности КРС, которое повышает чувствительность метода, например, при обнаружении малых примесей. Несмотря на указанные трудности, методы КРС сохраняют свое значение при исследовании строения и свойств вещества, так как они характеризуют его по другим свойствам, чем, например, методы ИК-спектроскопии. Возбуждение комбинационного перехода определяется изменением поляризуемости связи, тогда как ИК-поглощение определяется изменением ее дипольного момента. Для симметрично построенных свободных молекул или некоторых симметричных колебаний сложных молекул, в которых валентные колебания не вызывают изменения величины дипольного момента, спектр вообще не может быть наблюдаем в ИК-области. В КРС появление спектра и его интенсивность зависят от поляризуемости электронной оболочки и ее связи с колебанием молекулы, и в указанных выше случаях спектр КРС наблюдается. Слабые линии в ИК-спектре поглощения (например, вызываемые валентными колебаниями групп S-H, R₂C=CR₂) становятся сильными линиями в спектре КР, и наоборот. В этой связи спектры КРС и ИК-спектры хорошо дополняют друг друга [1].

4.11. Нефелометрия и турбидиметрия

Методы, использующие явления рассеяния или поглощения света частицами твердых или коллоидных веществ в жидкой фазе во взвешенном состоянии, называются соответственно нефелометрия и турбидиметрия [13].

Нефелометрический метод – это способ исследования, в ходе которого измеряют интенсивность светового потока, рассеянного твердыми веществами, находящимися в растворе во взвешенном состоянии.

Турбидиметрический метод – это способ исследования, в процессе которого осуществляют измерение интенсивности потока лучей, прошедших через коллоидный раствор взвешенных частиц.

Световой поток, проходящий через растворы химических соединений, отражается от его наиболее крупных частиц. Общая интенсивность потока I_0 будет складываться из яркостей рассеянного I_r и ослабленного проходящего I_t света.

Интенсивность рассеиваемого небольшими частицами потока связана с коэффициентами преломления частиц n_1 и среды n , общим числом частиц N , их объемом V , длиной волны падающего света λ , расстоянием до наблюдателя r и углом, образованным падающим и рассеянным светом β , законом Рэлея.

В нефелометрическом методе n , n_1 , r и β постоянны и уравнение закона Рэлея принимает вид (4.10), где K – коэффициент пропорциональности.

$$I_r = I_0 K (NV^2) / \lambda^4 \quad (4.10).$$

Из полученного соотношения (4.10) следует, что интенсивность рассеянного потока света зависит от концентрации исследуемого вещества. При этом также оказывает влияние размер частиц вещества и длина волны. С уменьшением последней интенсивность повышается.

В турбидиметрическом методе интенсивность светового потока, прошедшего через раствор связана с концентрацией поглощающих частиц в растворе C , толщиной поглощающего слоя раствора b , средним диаметром поглощающих частиц d , длиной волны света λ , константами k и α , которые зависят от природы суспензии и методики измерения. В данном способе неизменными являются d , λ , k и α . Поэтому интенсивность прошедшего через раствор потока света можно определить из соотношения (4.11), подобного закону Бугера-Ламберта-Бера, где k – коэффициент мутности раствора.

$$I_t = I_0 \cdot 10^{-kbC} \quad (4.11).$$

В обоих методах следует выполнять ряд требований:

1. Из-за применения слабозабавленных растворов образовавшиеся взвеси должны иметь наименьшую растворимость.

2. Величины интенсивностей рассеянного и поглощенного света определяются размерами растворенных частиц. Последние, а также их оптические свойства, зависят от: концентрации ионов, образующих осадок; отношения концентраций смешиваемых растворов; порядка сливания; скорости смешивания; времени, необходимого для установления максимальной мутности; стабильности дисперсии; присутствия посторонних электролитов; температуры и наличия защитных коллоидов.

3. Взвеси не должны оседать в течение достаточно длительного времени.

Перечисленные условия приводят к тому, что оба метода не являются достаточно точными. Поэтому они применяются лишь только тогда, когда невозможно провести фотометрические или светифотометрические исследования, а именно, в тех случаях, когда не

образуются устойчивые окрашенные соединения. Наиболее широко используется метод турбиметрического титрования. В данном случае применяют только быстрые реакции, например, формирование осадков хлорида серебра или сульфата бария. Пример применения турбидиметрии: при определении содержания серы в различных природных объектах с использованием реакции $\text{SO}_4^{2-} + \text{Ba}^{2+} \rightarrow \text{BaSO}_4$ гравиметрическим методом требуется 2–3 дня; турбидиметрическим – 2–3 часа.

Аппаратурное оформление методов. Приборы, применяемые в данных методах, соответственно называют нефелометрами и турбидиметрами. Они работают по принципу визуальных или фотоэлектрических колориметров. Правила работы на них подобны таковым с колориметрами.

Работа нефелометра НФМ (рис. 4.18) заключается в следующем: мощный поток света от источника – электрической лампы 1 проходит через светофильтр 2 и попадает на стеклянную пластинку 3. При этом одна часть света отражается и оказывается на стеклянном рассеивателе 6, а вторая – в кювете 4, заполненной исследуемым раствором. Поток излучения, выходящий из кюветы, гасится в ловушке 5. Часть излучения, отраженная находящимися в растворе частицами, проходит через линзу 7', уравнительную диафрагму 8', линзу 9' и ромбической призмой 10', направляется через светофильтр 11 в окуляр 12, освещая при этом одну половину оптического поля. Вторая часть потока от рассеивателя 6 совершает такой же путь только через линзу 7, уравнительную диафрагму 8, линзу 9, ромбическую призму 10, светофильтр 11 в окуляр 12, освещая уже другую половину оптического поля. Изменяя размеры щели обеих уравнительных диафрагм, приводят к равновесию (оптическому) оба потока. В процессе анализа исследуемый раствор помещают в кювету, далее устанавливают барабаны уравнительных диафрагм на ноль и сменными рассеивателями добиваются почти одинаковых интенсивностей обоих потоков. Далее световые потоки уравнивают. Измерения выполняют для серии растворов с разной концентрацией исследуемого вещества. По полученным результатам строят калибровочный график зависимости показаний уравнительной диафрагмы от концентрации раствора. Этот график используют для определения неизвестной концентрации раствора [13].

Таким образом, получают результаты, точность которых не очень высокая и ошибки обычно достигают порядка 10–15 %. Они складываются из погрешностей при проведении анализа и подготовке раствора.

Для турбидиметрического анализа чаще всего применяют фотоколориметр-нефелометр ФЭК-Н-54. Принцип работы на нем такой же, как и при фотометрическом анализе окрашенных растворов.

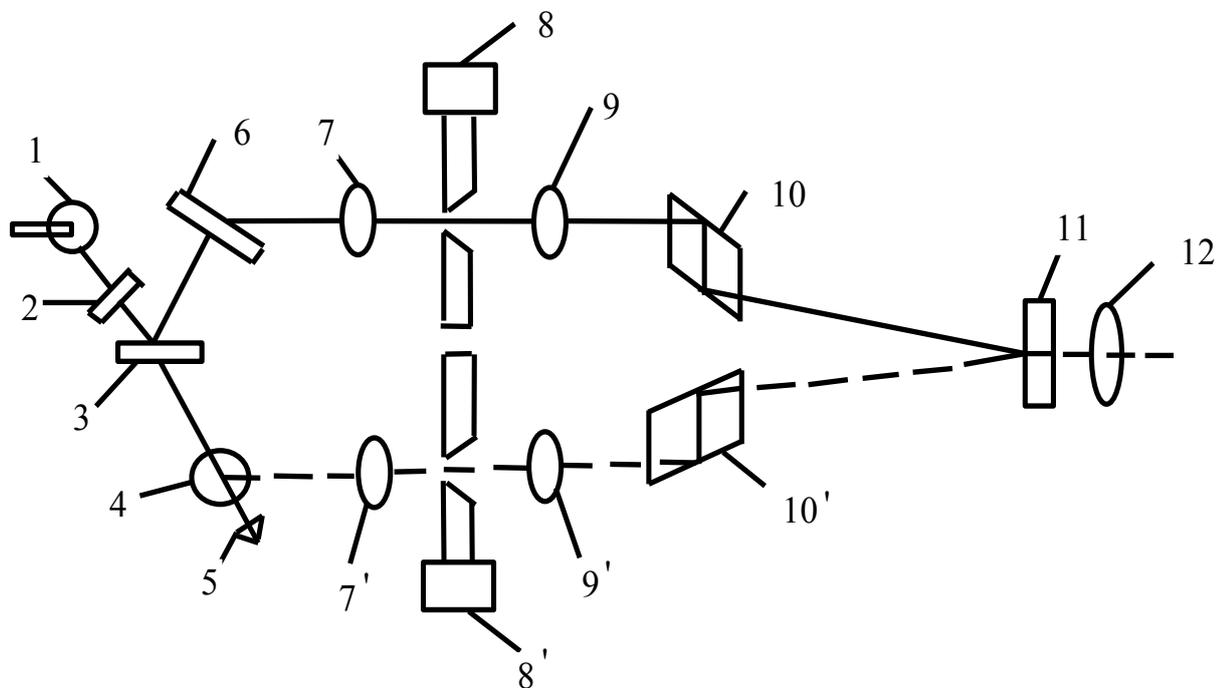


Рис. 4.18. Схема нефелометра НФМ: 1 – электрическая лампа; 2, 11 – светофильтры; 3 – стеклянная пластинка; 4 – кювета с исследуемым раствором; 5 – ловушка света; 6 – стеклянный рассеиватель; 7, 7', 9, 9' – линзы; 8, 8' – уравнивательные диафрагмы; 10, 10' – ромбические призмы; 12 – окуляр

Наиболее приемлем метод турбидиметрического титрования. В нем турбидиметр выполняет роль индикатора, по которому определяют точку эквивалентности. В ходе титрования происходит формирование осадка (устойчивая муть). При этом светопоглощение увеличивается. Но по окончании осаждения за точкой эквивалентности уже не изменяется.

Возможно применение комплексного метода, в ходе которого осуществляют одновременно измерения интенсивности света, рассеянного частицами раствора (фотонепелометрия), и ослабления излучения, проходящего через раствор (фототурбидиметрия), используя при этом специальное расположение оборудования (рис. 4.19).

Нефелометрический метод применяют при исследовании белков, лекарственных препаратов, определении мутности воды, дисперсном анализе

порошков. Его также используют при анализе молекулярных масс высокомолекулярных соединений, форм и размеров дисперсионных систем.

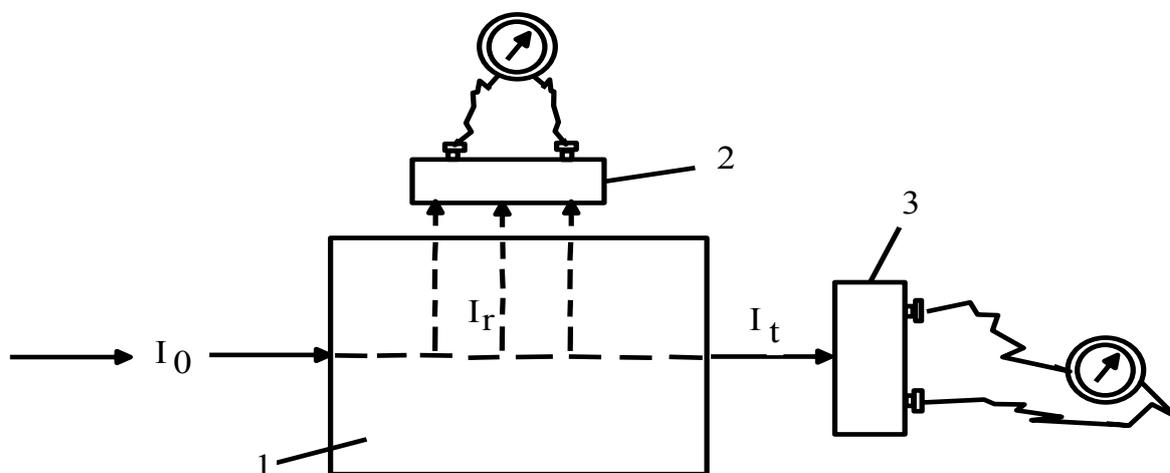


Рис. 4.19. Схема комплексного фотонелометрического и фототурбидиметрического измерений: 1 – кювета, 2 – фотонелометр, 3 – фототурбидиметр

4.12. Молекулярная люминесцентная спектроскопия

Энергия, поглощенная веществом, при особых обстоятельствах может испускаться в виде излучения. Например, раскаленное тело выделяет лучи соответствующей длины волны. Отдельные вещества светятся холодным светом. Это явление называется люминесценцией. Оно может наблюдаться при бомбардировке вещества потоками различных частиц. Так, потоком электронов – катодными лучами вызывается катодолуминесценция. Свечение, формируемое при механическом разрушении кристаллов, называют триболюминесценцией. Под влиянием энергии химических реакций возникает хемилюминесценция. Поглощение излучения приводит к фотолуминесценции [13].

В зависимости от характера свечения существует фосфоро- и флуоресценция. Первая представляет собой свечение, которое можно наблюдать еще какое-то время после удаления источника света. Второе исчезает сразу же, как только был удален источник.

Таким образом, свечения, одинаковые по природе, объединяют и называют люминесценцией.

Данное явление известно достаточно давно, но его исследование начинается лишь с конца 19-го века. Теоретические основы были

разработаны еще позднее, а именно в 30-е годы 20-го века. И применять его стали только после войны, точнее в 1950 году или еще позже.

Наиболее широко применяемым из них является флуоресценция. Данное явление в зависимости от характера процессов, которые совершаются в флуоресцирующем веществе, делят на два. Первое называют свечением дискретными центрами. Оно образуется у одних и тех же молекул (жидкости и пары), которые поглощают и излучают свет. Вторым является рекомбинационное свечение. Оно формируется, когда в превращении энергии участвуют все флуоресцирующие соединения (кристаллы), находящиеся в данном месте. Чаще всего используют первое из них. При этом наибольшее применение нашла та, которая характеризуется спектром поглощения и флуоресценции; выходом флуоресценции, её длительностью и поляризацией излучения.

Люминесцентные спектры, как и другие виды спектрального анализа, применяют для исследования состава, структуры и свойств различных химических соединений и веществ, как качественно, так и количественно.

Однако таких веществ не так уж и много. Это соединения редкоземельных металлов, соли уранила, бензол и его производные, порфирины и другие. Предельные углеводороды, непредельные соединения с изолированными кратными связями, органические спирты, кислоты, эфиры, галогенопроизводные не флуоресцируют в видимой и УФ-областях. Однако, альдегиды и кетоны дают видимую люминесценцию здесь же. Флуоресценция бензола, нафталина и другой ароматики наблюдается в УФ-области, ароматических полициклических соединений – частично или полностью в видимой области. Очень сильной флуоресценцией обладают кислород- и азотсодержащие гетероциклические ароматические соединения, а также металлоорганика.

Существует закономерность: вещества жесткой, а именно, замкнутой планарной структуры обладают интенсивной флуоресценцией, тогда как соединения, в составе которых имеются группы, способные перестраиваться (перемещаться), практически не флуоресцируют. По интенсивности свечения можно установить различия в изомерах соединений и ещё некоторые факторы [6].

Количественный люминесцентный спектральный анализ основан на зависимости интенсивности люминесценции от концентрации излучающего вещества с использованием закона Бугера-Ламберта-Бера. При этом интенсивность свечения прямо пропорциональна яркости возбуждающего излучения. С её увеличением возрастает чувствительность измерений.

Этим методом достаточно точно можно зафиксировать свечение растворов с концентрацией флуоресцирующего вещества около 10^{-11} моль/л. В ходе анализа необходима тщательная очистка растворителя.

В связи с высоким показателем чувствительности люминесцентный спектральный анализ широко применяют в различных областях промышленности. Это химическая и нефтехимическая, биология, медицина, пищевая, сельское хозяйство, дефектоскопия, археология, криминалистика и другие.

Операции получения и регистрации спектра при анализе следующие. Фотовозбуждение выполняют от источника видимого или УФ-излучения 1 по трем направлениям расположения от образца и оптической оси входного коллиматора прибора. Первый используют для исследования флуоресценции растворов, второй – твердых объектов и третий – в спектрах фосфоресценции. Источниками излучения могут быть лампы, а именно, ртутная, ксеноновая, водородная и другие, а также лазеры. Свечение направляется на входную щель монохроматора 6 и после разложения через выходную щель в приемник 7, который связан с регистрирующим устройством 8. При этом, чтобы защитить приемник от попадания возбужденного излучения, используют скрещенные фильтры. Это означает, что на пути излучения после источника помещают светофильтр 3, который выделяет линию с частотой $\nu_{\text{возб}}$, а между образцом 5 и монохроматором 6 – светофильтр 3', который поглощает возбуждающее излучение. В спектрофлуориметрах иногда установлены поляризаторы 4 и 4'. Система линз 2 обеспечивает соответствующую фокусировку и освещение (рис. 4.20).

Кюветы – это прямоугольные или треугольные в сечении стаканы с прозрачными стенками. Редко используют кюветы, применяемые в спектроскопии КР. В современной технике достаточно широко применяют полумикро- и микрокюветы, высоко- и низкотемпературные термостатируемые устройства, а также проточные кюветы.

Спектры фосфоресценции регистрируют специальными криостатами с многообразными хладоагентами (жидкий азот, сухой лед в ацетоне или спирте). Роль твердых растворов в процессе наблюдения играют застывающие при комнатной температуре расплавы, в частности, с борной кислотой, в качестве вязкой жидкости используют глицерин.

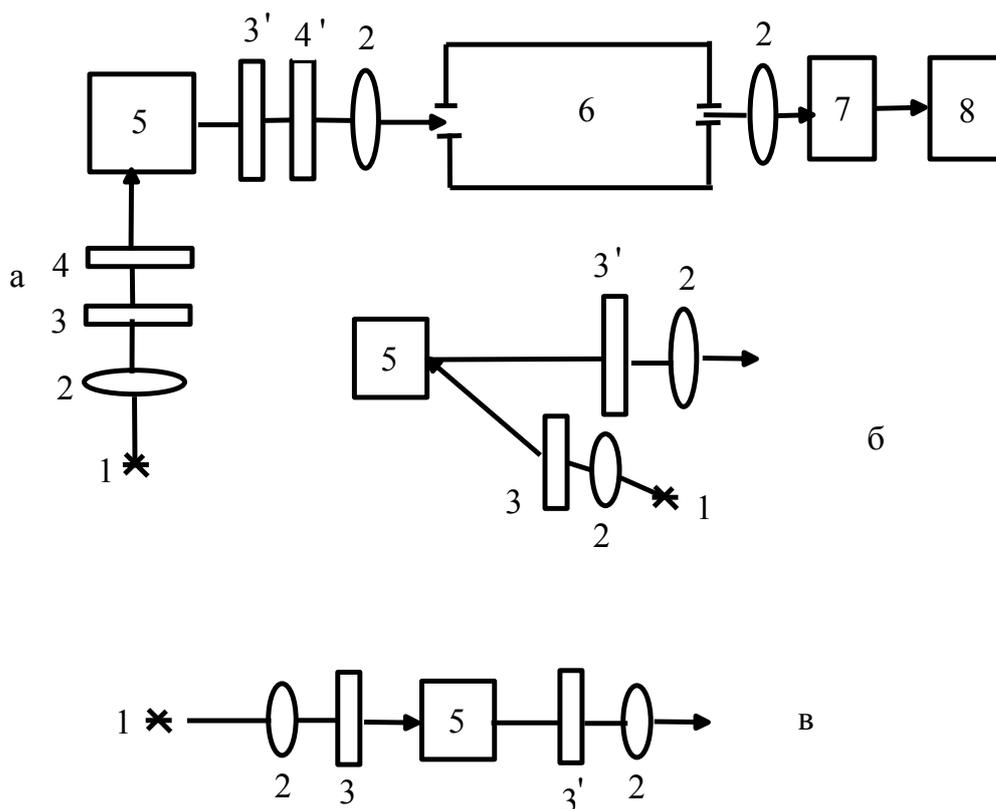


Рис. 4.20. Блок-схема установки получения и измерения спектров фотолуминесценции: освещение образца: а – сбоку; б – спереди; в - на просвет; 1 – источник излучения; 2 – линзы; 3, 3' – светофильтры; 4, 4' – поляризаторы; 5 – образец; 6 – монохроматор; 7 – приемник; 8 – усилительно-регистрирующее устройство

4.13. Масс-спектрометрия

Общие положения. Эта группа методов отличается от предыдущих тем, что в результате взаимодействия какого-либо падающего излучения или потока частиц на вещество измеряются таковые других частиц. Так, в масс-спектрометрии падающим является поток электронов, заряженных атомов или молекул, то есть ионов, которые порождают таковые молекулярных ионов изучаемого вещества или осколочных ионов, получившихся в результате распада молекулярного иона по схеме где I_0 – поток электронов \bar{e} , электромагнитное излучение $h\nu$, заряженные атомы аргона Ar^+ , заряженные более простые молекулы R^+ , неоднородное электрическое поле E и т.д., ультрафиолетовое излучение. В масс-спектрометрии измеряют ионные токи $I(M^+)$, или $I(M^-)$ и т.п.

Таким образом, методы масс-спектрометрии это способы исследования веществ, основанные на ионизации веществ и отделении

друг от друга катионов и анионов, а также определения их массы, а точнее соотношение массы и заряда. Данный метод был открыт английским физиком Дж. Томпсоном. Он первый в 1912 году сконструировал прибор для масс-спектропии положительных ионов. Однако он имел недостаток – низкое разделение ионов различной массы. И уже в 1918 году его учеником Ф. Астоном был создан масс-спектрограф с высоким разрешением, которое было достигнуто наивысшей фокусировкой пучков ионов. На этом приборе автор открыл новые изотопы некоторых известных химических элементов. В это же время американским ученым А. Демпстером был произведен первый масс-спектрометр. В нем поперечное магнитное поле выполняло роль анализатора, а измерение ионных токов осуществляли электрическим током. Созданный масс-спектрометр получил широкое применение в химических методах анализа. Улучшенный по разрешению прибор с двойной фокусировкой, в частности, в качестве анализаторов применяли электрическое и магнитное статистические поля, был создан в лишь в 50-е годы 20-го века [1, 6, 13]. Методом масс-спектрометрии определяют молекулярные массы, идентифицируют вещества, устанавливают химическое строение веществ, изучают теплоты испарения и реакций, механизмы химических реакций, измеряют потенциалы ионизации и энергии разрыва химических связей.

Ионизация атомов и молекул. В масс-спектрометрическом анализе (количественный и качественный, определение структуры) используется процесс ионизации веществ при их взаимодействии с ионизирующим излучением в газовой фазе. Каждое вещество при этом дает набор ионов различной массы и заряда, обычно называемый масс-спектром. Положение пика в масс-спектре может быть выражено с помощью ряда переменных, определяющих момент фокусировки соответствующего иона заданной массы на коллекторе.

В современных методах исследования химических соединений существует около двадцати способов ионизации образцов, среди которых распространены методы электронным ударом, электрическим полем, поверхностная и химическая, фотоионизация, а также комбинированные методики. Наиболее широко применяемыми являются метод электронного удара и химическая ионизация.

Метод электронного удара получил такое распространение из-за простоты и доступности использования источников электронов. Для ионизации в данном методе применяют электроны, энергия которых составляет 50–100 эВ. Это объясняется тем, что в данном диапазоне возможность ионизации молекул различных соединений максимальна.

Исторически первым был создан ионный источник электронного удара, до сих пор он достаточно распространен для органической масс-спектрометрии. Практическими преимуществами его являются стабильность, простота управления и контроля интенсивности пучка, отсутствие проблем загрязнения и относительно высокая чувствительность. Отсутствие селективности в условиях электронного удара является дополнительным преимуществом, когда необходимо вести анализ широкого круга веществ. Некоторые группы изомерных соединений дают очень сходные спектры, но обычно масс-спектр электронного удара специфичен и характеристичен для химической структуры вещества. Более того, важнейшие справочники по масс-спектральным данным, доступные в настоящее время, состоят целиком из спектров электронного удара.

Методика проведения анализа следующая. Вещество в газообразном или легколетучем состоянии поступает в источник из системы напуска 1. Труднолетучие и термически нестабильные соединения испаряют в источнике и далее в виде пучка молекул отправляют в ионизационную камеру 2. Электроны подаются в камеру электронной пушкой 3. Образовавшиеся в камере положительные ионы вытягиваются линзой 4 и ускоряются электрическим полем, создаваемым фокусирующей линзой 5. Электроды, находящиеся под напряжением 1 000–3 000 эВ, собираются в соответствующий пучок 6 (рис. 4.21).

В источник электронного удара пары образца вводятся при пониженном давлении. Они проходят через область, пересекаемую пучком электронов, образующихся при нагревании вольфрамового или ренийевого катода. Электроны ускоряются напряжением 5–100 В и направляются к пластине А, проходят через щель в ней и пересекают область ионизации. Ток пучка ионизации контролируется по общей эмиссии катода или с помощью обратной связи с потоком, достигающим в режиме электронного удара пластины ловушки 6. Магнитное поле в несколько сот гаусс поддерживается на всем протяжении электронного пучка для ограничения его в узкой спиральной траектории. Молекулы газа, поступающие в область ионизации, взаимодействуют с электронами. В результате некоторые из молекул теряют собственный электрон, превращаясь в положительно заряженный ион, который впоследствии распадается на ионы тем или иным образом. Причем ионизируется только одна из 10 000 молекул, находящихся в ионном источнике. Те ионы, которые образовались в области ионизации, выводятся через выходную щель путем наложения небольшого потенциала на выталкивающую пластину. Период жизни молекул образца в источнике, несмотря на его относительную

газонепроницаемость и постоянную откачку ионов, составляет всего доли секунды.

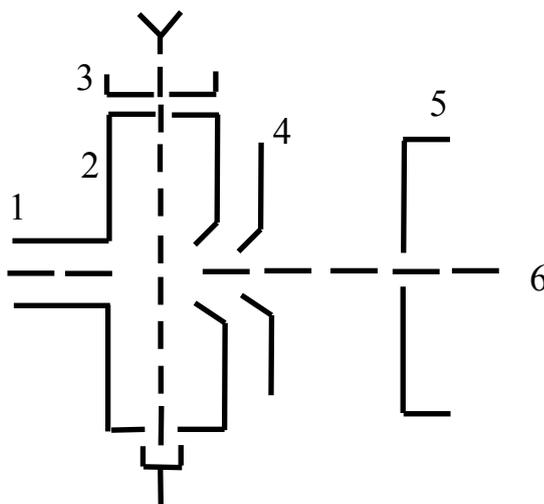


Рис. 4.21. Принципиальная схема ионного источника при электронном ударе:
 1 – напускной канал; 2 – ионизационная камера; 3 – электронная пушка;
 4 – вытягивающая линза; 5 – фокусирующая линза; 6 – ионный пучок

Когда в ионном источнике масс-спектрометра образуется группа ионов с исходным отношением массы к заряду m_1/z , то большая их часть либо достигает детектора и регистрируется в виде соответствующего пика, либо распадается с образованием нового фрагмента m_2/z еще до того, как покинет ионный источник. В последнем случае регистрируется отдельный пик. Однако некоторые из исходных ионов могут оказаться метастабильными (имеют среднее время жизни всего лишь порядка 1 мкс) и распасться, например, с образованием m_2/z после выхода из ионного источника, но до того, как они попадут в детектор. Такой переход приводит к образованию в масс-спектре метастабильного пика, обозначаемого m и идентифицируемого по низкой интенсивности и диффузной форме, а также по тому, что он обычно соответствует нецелочисленной молекулярной массе. Метастабильные пики приведены в литературе в виде номограмм и таблиц и оказывают значительную помощь при анализе спектра, поскольку возникают в результате вполне определенного мономолекулярного распада и таким образом дают представление о связи конкретных ионов (фрагментов) в молекуле.

Химическая ионизация происходит при взаимодействии иона газообразного реагента с молекулой исследуемого объекта. Ионы газа образуются в ионизационной камере электронным ударом. В данном

способе наблюдается низкая фрагментация молекулярного иона. Газами реагентами служат метан, пропан и изобутан. Из метана образуются катионы CH_5^+ и C_2H_5^+ , пропана – C_2H_5^+ и C_3H_7^+ , изобутана – C_3H_7^+ и C_4H_9^+ . Все они являются сильными кислотами Льюиса. Поэтому в ион-молекулярных реакциях или присоединяют протон к молекуле с формированием иона $(\text{M} + \text{H})^+$, или отщепляют гидрид-ион и образуют катион $(\text{M} - \text{H})^+$. Метод дает возможность определять молекулярную массу молекул, требует относительно небольших количеств образца и реагентов, а также исключает дополнительные затраты труда и времени на проведение реакции, разделение и выделение продуктов.

Комплексное использование нескольких способов ионизации позволяет извлечь информацию о межмолекулярных и ионно-молекулярных взаимодействиях, способствует формированию представлений о механике образующихся ионов.

Режим селективной ионизации – стандартная процедура в приборах сегодняшнего дня – является более совершенной версией селективного мониторинга ионов. Работая в этом режиме, можно достичь ультра-следовых уровней чувствительности при анализе даже сложных матриц или в том случае, когда хроматографические пики не разделены.

Анализ образцов с использованием метода лазерной ионизации производится по следующей схеме. Анализируемая проба вводится в атомизатор, где переводится в состояние атомного пара. Далее определяемые атомы ионизируются с помощью лазерного излучения, а образующиеся ионы детектируются либо с помощью вторичного электронного умножителя, либо путем регистрации изменения проводимости той среды, в которой происходит образование ионов (плазма, газоразрядная плазма, буферный газ).

Применение находят резонансно-ионизационная и оптогальваническая спектроскопии. В первой ступенчатое фотовозбуждение атомов и их ионизация осуществляются только за счет лазерного излучения. Во второй ионизация усиливается лазером и осуществляется в том числе, и за счет процессов столкновения. В аналитической практике последний также называют «лазерный атомно-ионизационный метод». Он характеризуется чрезвычайно высокой чувствительностью, которая определяется большой вероятностью выхода ионов в процессе ионизации и их детектирования, и селективностью, обусловленной резонансными характеристиками ступенчатого фотовозбуждения атомов. Поскольку регистрируются лишь атомы или молекулы с одинаковыми энергетическими уровнями, то очевидно, что чем больше ступеней используется в процессе возбуждения,

тем ниже вероятность подобного совпадения и соответственно выше селективность. Данный метод позволяет регистрировать единичные атомы, находящиеся в зоне анализа. Лазерное излучение в области 220–900 нм позволяет определять до 80 % элементов периодической системы. Недоступными для регистрации остаются атомы, первый резонансный переход которых лежит в области длин волн не более 200 нм (H, He, C, N, O, F, Ne, P, S, Cl, Ag, As, Se, Br, I и др.).

Типы анализаторов масс. Ионизация и регистрация образующихся ионов проводятся двумя способами. Применение в качестве регистрирующих устройств фотопластинок отличает масс-спектрографы от масс-спектрометров. В последних ионные токи измеряются приборами, питающими электрическим током. Масс-спектрографы используют для точного установления атомных масс. Масс-спектрометры нашли широкое применение в химии. Они бывают двух видов: статические и динамические. Первые используют для разделения ионов – статические электрические и магнитные поля, вторые – переменные электрические. Существует несколько типов анализаторов масс, разделяющих ионы по величине отношения их массы к заряду: магнитные секторные анализаторы, квадрупольные фильтры масс, времяпролетные анализаторы, приборы ионно-циклотронного резонанса. В подавляющем большинстве приборов встречаются первые два вида анализаторов [1, 6].

В *магнитном секторном анализаторе масс* ионы, образующиеся в источнике, ускоряются разностью потенциалов V (2 000–8 000 В) и движутся по направлению к щели источника, имеющей потенциал земли. Уменьшение потенциальной энергии ионов равно приросту их кинетической энергии: $z\bar{e}V = mv^2/2$, где z – число зарядов иона; \bar{e} – заряд электрона; V – ускоряющее напряжение; m – масса иона; v – скорость иона. Для того чтобы ион достиг коллектора, он должен пройти по траектории с радиусом кривизны r через магнитное поле напряженностью B (рис. 4.22). Баланс между угловым моментом и центробежной силой, вызываемой магнитным полем, выражается уравнением $mv^2/r = Bz\bar{e}v$. Комбинация этих соотношений приводит к основному соотношению масс-спектрометрии: $m/z = B^2 r^2 \bar{e} / 2V$.

Таким образом, варьируя B или V , можно сделать так, чтобы коллектора достигали разделенные магнитным полем ионы с различным значением m/z . Наиболее распространенная форма сканирования магнитного поля – экспоненциальная с движением вниз по шкале масс.

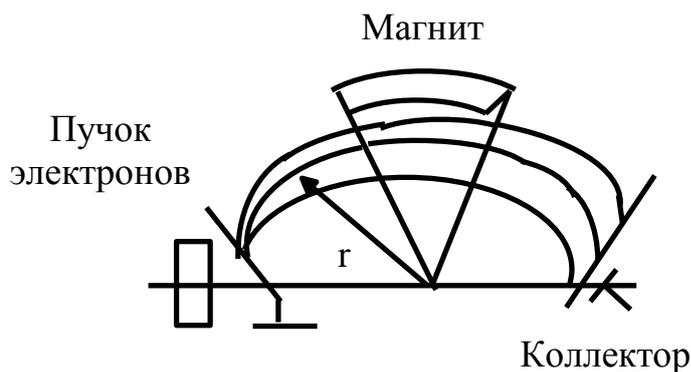


Рис. 4.22. Принципиальное устройство однофокусного масс-спектрального анализатора с магнитным отклонением

Магнитные секторные приборы дороги и сложны в эксплуатации. Кроме того, их труднее состыковать со многими системами ввода. Ионный источник функционирует под высоким напряжением, а системы ввода, как правило, имеют потенциал земли. Тем не менее, секторные приборы с двойной фокусировкой широко распространены из-за возможности их универсального использования. Они способны анализировать метастабильные ионы, точно измерять их массы.

Квадрупольный фильтр масс (ионная ловушка) состоит из четырех параллельных стержней круглого или гиперболического сечения, установленных симметрично относительно оси Z (рис. 4.23). Напряжение складывается из компоненты постоянного тока U и радиочастотной компоненты $V_0 \cos \omega t$ и прикладывается между соседними стержнями. Противоположные стержни электрически соединены. Ионы, вводимые в фильтр с небольшим ускоряющим напряжением (обычно 10–20 В), под действием этого электрического поля начинают колебаться вдоль осей X и Y . Для масс типа m_1 , попадающих внутрь области стабильности, ион может следовать по колебательной траектории, ограниченной стержнями, тогда как для других масс типа m_2 ионы теряются на стержнях. Таким образом, осуществляется деление ионов по массам. Масс-спектр сканируется варьированием U и V_0 при сохранении постоянной величины отношения U/V_0 . Регистрируемая масса m_0 пропорциональна V_0 , т.е. линейное увеличение V_0 представляет собой легко калибруемую линейную шкалу масс.

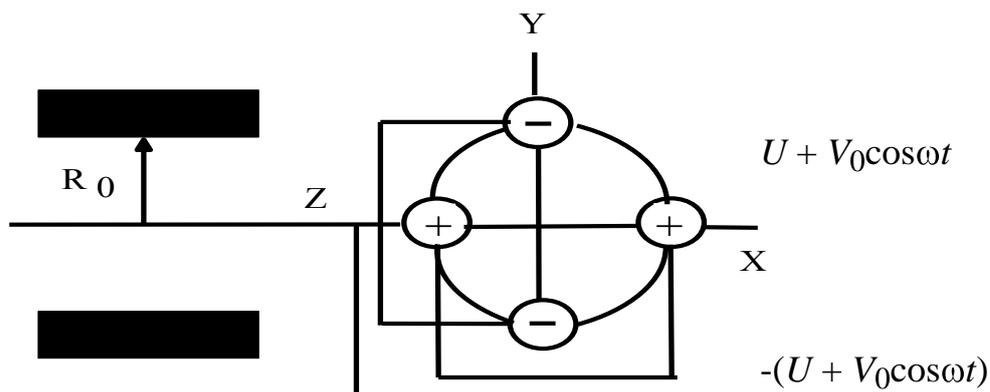


Рис. 4.23. Схема квадрупольного фильтра масс

Квадрупольные приборы пользуются заслуженной популярностью благодаря своей компактности и сравнительно низкой стоимости. Работа на них не требует от оператора большого опыта. По сравнению с магнитными секторными приборами они имеют ряд преимуществ: простота управления с помощью компьютера; легкость сочетания с широким диапазоном систем ввода; возможность быстрого переключения в широком диапазоне масс без потери чувствительности.

Современный квадрупольный масс-анализатор обеспечивает:

- абсолютное сканирование – получение полных масс-спектров с чувствительностью на порядок выше таковой традиционных анализаторов;
- селективный мониторинг ионов, предназначенный для целевого многокомпонентного анализа;
- МС/МС с глубоким сканированием – дает полные масс-спектры дочерних ионов с чувствительностью на порядок выше традиционных;
- селективный мониторинг реакций для детектирования и количественного анализа известных компонентов, одного или более ионов;
- сканирование в узком диапазоне масс при высоком разрешении позволяет однозначно определять изотопы многозарядных ионов, заряд ионов и автоматически устанавливать молекулярную массу.

Разработана трехэлектродная квадрупольная ловушка, состоящая из двух полюсных и центрального кольцевого электрода, к которому приложено высокочастотное напряжение. Ионы создаются непосредственно в пространстве ловушки импульсами электронного пучка или вводятся извне и осциллируют в высокочастотном поле, пока, благодаря изменению амплитуды, траектория их не станет нестабильной.

Масс-спектрометрия с индуктивно-связанной плазмой. Наиболее высокого разрешения по массе по сравнению с квадрупольными приборами можно достичь масс-спектрометрией с индуктивно-связанной

плазмой (ИСП-МС). К достоинствам этого метода относятся высокая чувствительность (пределы обнаружения 10^{-12} – 10^{-14} г), возможность определить все элементы в одном эксперименте, широкий линейный динамический диапазон, легко компенсируемые помехи, относительная простота интерпретации результатов. ИСП-МС пригоден для анализа следовых количеств примесей. Это перспективный метод контроля объектов окружающей среды, высокочистых веществ, решения ряда аналитических задач.

Сдерживающим фактором широкого внедрения этой техники является сложность ее эксплуатации. Выпускаемые до настоящего времени ИСП-масс-спектрометры высокого разрешения с магнитными секторными анализаторами базируются на технологии, изначально не предусматривающей возможность работы с плазменным источником при атмосферном давлении и под потенциалом земли. ELEMENT – первый специально разработанный фирмой «Finnigan MAT» масс-спектрометр с ИСП высокого разрешения, предназначенный для решения как текущих, так и исследовательских задач. Анализ твердых образцов может проводиться с применением альтернативного ионного источника тлеющего разряда.

Компанией «Thermo Jarrell Ash» разработано семейство простых в эксплуатации ИСП-масс-спектрометров с уникальными характеристиками. Они используют усовершенствованную систему ввода образца в масс-анализатор, удобную в эксплуатации ионную оптику новой конструкции, квадрупольный анализатор масс с гиперболической конфигурацией поля. Программное обеспечение экспертного уровня подсказывает оператору необходимые действия на каждом этапе работы. Масс-спектрометр IonScan этой фирмы обеспечивает пределы обнаружения на уровне одной части на триллион для большинства элементов; это единственный масс-спектрометр ИСП, возможности которого могут быть расширены добавлением встраиваемого в прибор оптического блока. Поскольку чувствительность ИСП-МС является функцией эффективности переноса ионов в масс-спектрометр, значительное повышение эффективности метода может быть достигнуто за счет оптимизации системы распыления пробы, которая должна обеспечивать высокую эффективность переноса, низкую нагрузку плазмы за счет растворителя, хорошие условия для промывания системы и стабильность.

Используются следующие способы ввода пробы:

– традиционные методы непосредственного внесения с помощью зонда, а также импульсного впуска через капилляр растворенного вещества в виде аэрозоля;

– электротермическое испарение, обеспечивающее проведение быстрого многоэлементного анализа с получением информации об изотопном составе всего из нескольких микролитров пробы;

– непосредственно в источник ионов и ее испарение с помощью высоковольтного искрового разряда. Этот способ разделяет операции возбуждения и ионизации и устраняет недостатки традиционного внесения образца в плазму, требующего предварительного растворения.

– ультразвуковое распыление для исследования проб, содержащих высокое количество растворенных органических веществ. Такой анализ обычно представляет большие трудности для метода ИСП-МС, поскольку вызывает отложение углеродистых частиц на стенках сопла. При использовании ультразвука распылительная система может быть настроена так, что помехи от оксидов и двухзарядных ионов снижаются в 10 раз, благодаря чему можно разбавлять пробы с сохранением высокой чувствительности метода.

– анализ твердых материалов методом ИСП-МС сопряжен с рядом затруднений: необходимость предварительного растворения образца ухудшает пределы обнаружения в 500–1 000 раз, приводит к загрязнению пробы, а следовательно, к увеличению поправки в контрольном опыте. По этим причинам в данном случае все чаще применяют системы пробоотбора, основанные на использовании лазера и тлеющего разряда. Достоинством применения лазера является повышение эффективности пробоотбора и чувствительности определения. Недостатком этих систем является сложность их функционирования и зависимость получаемого результата от поверхностной структуры образца. Хорошо зарекомендовала себя система искрового пробоотбора.

Анализ химического состава смесей [1]. Качественный молекулярный масс-спектрометрический анализ основан либо на измерении массы недиссоциированного молекулярного иона, либо на характеристичности распределения интенсивности между линиями в спектре каждого индивидуального вещества. Степень характеристичности такова, что она позволяет различать практически любые химические соединения и во многих случаях изомеры.

Количественный масс-спектральный анализ основан на пропорциональности интенсивности всех линий масс-спектра каждого из веществ его парциальному давлению в области ионизации. Поэтому суммарный масс-спектр смеси получается аддитивным наложением масс-спектров каждого из компонентов смеси. Для снижения вливания полиатомных ионов в области масс 51–88, где расположены аналитические пики многих важных элементов, используют компьютерное моделирование наблюдаемых

спектров путем линейной комбинации спектров всех индивидуальных компонентов.

Часто на начальной стадии подготовки образца к анализу к исследуемым неизвестным соединениям в качестве внутренних стандартов добавляют вещества, дающие фрагменты с точно установленной массой и составом. При этом преследуются две цели: во-первых, заполнить большие пробелы между пиками, которые могут возникать в спектре исследуемого соединения, чтобы облегчить правильный отсчет масс; во-вторых, сопоставить положения близких пиков в масс-спектрометрии высокого разрешения, что позволяет определять точные значения масс и молекулярные формулы, соответствующие отдельным пикам.

Хорошее стандартное соединение должно обладать следующими свойствами: покрывать интересующий диапазон масс, образуя регулярно расположенные пики высокой или средней интенсивности; быть достаточно летучим и химически инертным, чтобы его можно было вводить непрерывным потоком, а затем быстро откачивать без конденсации, адсорбции или распада; быть легкодоступным в количестве, достаточном для устойчивого генерирования ионов известного состава и поведения. Чтобы легко идентифицировать пики стандарта и образца, наиболее удобно использовать стандартные соединения с недостающей до целочисленного значения массой. Кроме того, стандарт должен содержать как можно меньше гетероатомов и изотопов, что облегчает установление стандартных масс и сводит к минимуму образование неразрешенных мультиплетов в спектре самого стандарта. Внутренний стандарт является, как правило, изотопным аналогом образца, хотя возможно использование изомеров, гомологов или структурно близких соединений; кроме того, большинству указанных требований отвечают перфторированные соединения.

Количественные данные могут быть получены в результате расчетов, основанных на измерении высот пиков, полученных при последовательных сканированиях во время выхода образца из хроматографической колонки. Поскольку при этом пределы обнаружения существенно снижаются, сканирование в качестве метода количественного анализа используется в основном при исследовании нефракционированных смесей, поступающих в виде непрерывного потока из системы ввода через капилляр, например, при анализе нефтей.

Анализ сложных смесей органических соединений различных типов может быть произведен спустя некоторое время после разделения (система «off-line») либо выполнен в реальном масштабе времени (система «on-

line»). К достоинствам системы «off-line», предусматривающей препаративное выделение компонентов пробы, относится возможность их последующего исследования с применением совокупности аналитических методов. При выполнении анализа в жесткой системе «on-line» (хроматограф – масс-спектрометр) для определения характеристики образца используют только один, но весьма информативный метод; к достоинствам этой системы относятся малый расход пробы и низкий предел обнаружения.

Мобильные масс-спектрометры применяются для определения следовых количеств токсичных веществ в районах размещения военных объектов и для экологического контроля состояния окружающей среды (воздуха, почвы, вод). При работе в режиме селективного мониторинга ионов приборы могут осуществлять количественный анализ одновременно 60 заданных веществ из библиотечного списка. Измеренные концентрации веществ автоматически записываются и сравниваются с допустимыми пределами; в случае превышения нормы дается сигнал тревоги. Встроенная в машину система ориентации позволяет в автоматическом режиме привязывать измеренные концентрации к месту анализа. Одним из примеров успешного применения такого мобильного масс-спектрометра является анализ воздуха на территории предприятия, производящего полистирол и полиуретан, где произошел пожар. За 30 минут была зарегистрирована хроматограмма дыма и по встроенной библиотеке масс-спектров определены попавшие в окружающую среду компоненты.

Постоянно ужесточающийся контроль за выхлопными газами автомобилей вызывает потребность в новой технике анализа. Времяпролетный масс-спектрометр позволяет анализировать выхлопные газы за 20 мс, т.е. за время одного цикла сгорания топлива.

Способы ввода пробы. Основные способы ввода образца в ионный источник зависят от метода ионизации и типа анализаторов в различных масс-спектрометрах (табл. 4.6).

1. Большинство количественных масс-спектрометрических анализов выполняется с помощью газохроматографического ввода летучих веществ. Возможности системы газовой хроматограф – масс-спектрометр ограничены исследованием соединений, которые могут быть переведены в паровую фазу без разложения (либо непосредственно анализируемые соединения, либо их производные). Совмещение масс-спектрометрической системы с газовым хроматографом обеспечивает однозначную идентификацию неизвестных соединений и гарантирует точный, воспроизводимый количественный анализ (пример – хромато-масс-

спектрометр GCQ фирмы «Finnigan», появившийся в 1995 году). Смеси труднолетучих и термически нестойких соединений могут быть проанализированы в сочетании с методом ВЭЖХ, когда разделение происходит за счет распределения компонентов между жидким растворителем и неподвижной фазой. Предложены конструкции масс-спектрометров, специально разработанных для детектирования в методе ВЭЖХ (пример – прибор LCQ фирмы «Finnigan»).

Таблица 4.6.

Соответствие между методом ионизации, типом анализатора и способом введения анализируемого объекта

Методы ионизации	Тип анализатора	Способ ввода пробы
Электронный и фотонный удары	Магнитный	Хроматография (газовая, жидкостная, сверхкритическая)
При повышенном давлении	Квадрупольный	Микрореактор
Ускоренными атомами	Времяпролетный	Капиллярная система внесения парогазовой смеси
Флеш-десорбция с химической ионизацией	Радиочастотный	Прямой

По мере усложнения объектов исследования возрастает необходимость выйти за пределы аналитических возможностей одномерной масс-спектрометрии. Анализируемые компоненты могут элюироваться одновременно с примесями, что приводит к трудностям идентификации. Матрица образца может давать сильный химический фон или недостаточную информацию для определения структуры соединения. Подобные проблемы могут быть решены путем использования двухмерной масс-спектрометрии – МС/МС. Метод МС/МС позволяет точно выбрать интересующие ионы, игнорируя все шумы и примеси. Выбранные ионы могут быть подвергнуты фрагментации и затем проанализированы; поскольку фрагментация протекает по предсказуемым путям, идентификация становится однозначной. Упомянутый выше прибор представляет собой новый стандарт в ВЭЖХ/МС, соединяющий хорошо

зарекомендовавшую себя аналитическую методику с инновационной технологией МС/МС или даже МС.

2. Сочетание реакционной газовой хроматографии с масс-спектрометрией основано на химической модификации пробы непосредственно в процессе масс-спектрометрического эксперимента.

3. Умеренно летучие, термически стабильные и не требующие разделения соединений предварительно помещают в обогреваемый резервуар системы ввода. В нем вещество испаряется, и пары поступают в баллон объемом от 50 до 2 000 см³. Натекание из баллона в источник происходит через фиксированное отверстие (капилляр или поры). Такая система внесения непригодна для анализа менее летучих или термически стабильных соединений, а также для образцов, количество которых ограничено.

4. Многие вещества имеют столь низкое давление паров или термическую стабильность, что для проведения анализа их следует вводить непосредственно в ионный источник. В этом случае образец наносится из раствора на наконечник штока, вносимого через вакуумный затвор и закрепленного напротив ионного источника для предотвращения потерь вещества и обеспечения давления в источнике. Помимо того, что отток прямого ввода более удобен для нелетучих образцов, он требует значительно меньше вещества, чем внесение через баллон. Нагрев образца осуществляется устройством, смонтированным в шток рядом с наконечником (в котором находится вещество) для быстрого нагрева и предотвращения термического разложения; чаще всего применяется программируемый обогрев, что делает возможным точный контроль скорости нагревания и температуры. Установка программируемого нагревателя также полезна для прямого ввода в ионный источник масс-спектрометра с одновременным пиролизом образцов типа полимеров, недостаточно летучих для проведения обычного анализа.

Применение лазерного испарения образца как способа ввода пробы в масс-спектрометр позволяет избежать стадий подготовки. Он был использован не только для проведения элементного анализа низкомолекулярных веществ и полимерных материалов, но и для оценки термохимических параметров реакций, например образования оксидов некоторых металлов.

Исследование химических реакций (кинетики) [1, 6]. Элементарные процессы, происходящие при образовании ионов и возбужденных частиц в их реакциях с молекулами в ионном источнике масс-спектрометра, являются вместе с тем важными элементарными реакциями различных

видов химических наук, в том числе, радиационной, высоких температур, электроразрядной плазмы и космоса. Поэтому метод масс-спектрометрии может применяться для непрерывного определения состава жидкостей и газов в технологических системах, в том числе в химических реакциях, процессах получения полупроводниковых материалов и тонких пленок.

Разработана система, позволяющая, исходя из структуры и масс-спектра низкого разрешения органического соединения, выявить его реакции фрагментации и перегруппировки. С этой целью все реакции в масс-спектрометре представляют как процессы переноса электронов, а ионы рассматривают как структуры, связанные валентными связями. Составлена таблица элементарных процессов: α -разрыв, индуктивный разрыв, реакция замещения, H-перегруппировка, элиминирование и др. После ионизации данной структуры (для всех возможных пар свободных электронов и σ -орбиталей) рассматривают все возможные первичные ионы и их реакции, приводящие к образованию вторичных ионов. На основании сопоставления всех пиков в масс-спектре и совокупности возможных реакций оценивают доверительную вероятность протекания каждого процесса.

Большое применение находят масс-спектрометры с химической ионизацией, основанные на использовании ионов-реагентов и регистрации масс-спектра, происхождение которого обусловлено протеканием химических процессов с переносом протона или электрона, т.е. кислотно-основных или окислительно-восстановительных реакций. Эти реагенты, обладающие различными кислотностью или окислительным потенциалом, определяют интенсивность и направление реакций химической ионизации, что способствует широкому использованию данного метода в качественном и количественном анализе и для исследования реакционной способности соединений.

Разработаны две методики определения концентрации и строения промежуточных продуктов органических реакций с помощью масс-спектрометрии. Первая методика основана на быстром разделении продуктов реакции методом ВЭЖХ и их детектировании с помощью МС с бомбардировкой быстрыми атомами. Эта методика позволяет детектировать продукты с временем жизни более 1 минуты. Вторая методика заключается в непосредственном вводе реакционной смеси в систему масс-спектрометра.

При анализе в статическом режиме с использованием системы прямого ввода пробы термическая десорбция образца может проводиться с инертной или каталитически активной поверхностью. Десорбция с

инертного носителя в зависимости от термической устойчивости анализируемого вещества приводит либо к его испарению (разрыв межмолекулярных связей), либо к разложению (разрыв внутримолекулярных связей). Приближение образца к зоне ионизации, сочетание высокого вакуума с относительно невысокой температурой (150–350 °С) позволяет сократить продолжительность пребывания ионов в зоне десорбции до 10 с и регистрировать масс-спектр крупных фрагментов, образующихся в результате разложения образца. При десорбции с активной поверхности хемосорбированные молекулы под действием температуры подвергаются химическим превращениям, и объектами масс-спектрометрического анализа становятся продукты реакции и непрореагировавшие исходные соединения.

Совмещение в одном эксперименте каталитического превращения модельного соединения и анализа образующихся продуктов позволяет максимально приблизиться к моменту взаимодействия молекул с поверхностью катализатора и, следовательно, существенно повысить информативность получаемых результатов. Этот принцип, называемый масс-спектрометрической термической десорбцией (МСТД), используется для оценки свойств катализаторов (на основе оксидов кремния, алюминия, цеолитов) путем исследования состава продуктов превращения модельного соединения, нанесенного на катализатор. Метод МСТД позволяет определить такие функциональные свойства катализатора как крекирующая, гидрирующая, дегидрирующая, изомеризирующая, дегидроциклизирующая, гидродесульфирующая способность, причем вследствие малого количества пробы (4–5 мг) возможно измерение свойств катализаторов в процессе их эксплуатации.

Система микрореактор – масс-спектрометр, реализуемая в статических и динамических режимах, позволяет объединить адсорбционно-десорбционные процессы с масс-спектрометрией. Способ введения образца в масс-спектрометр через микрореактор, работающий в динамическом режиме, открывает перспективы для изучения неравновесных каталитических процессов благодаря возможности идентификации промежуточных продуктов реакции.

Ионно-молекулярные реакции являются основой не только химической ионизации, их роль также существенна в процессах эмиссии ионов, протекающих при бомбардировке быстрыми атомами (ББА) объектов в конденсированной фазе. Масс-спектрометрия с ББА уникальна по чувствительности и информативности, применяется в биологии и медицине; для исследования кинетики реакций, в том числе

ферментативных; в координационной химии позволяет определять структуру и устойчивость π -комплексов d -металлов, оценивать термодинамические константы устойчивости комплексов щелочных металлов с краун-эфирами и т.д.

Области применения масс-спектрометрии. Отличительными чертами масс-спектрометра в качестве аналитического прибора являются специфичность, надежность, чувствительность. Основные недостатки метода – высокая стоимость оборудования и сравнительно низкая скорость расходования вещества. Следовательно, использование этого метода в количественном анализе рекомендуется в тех случаях, когда скорость расхода вещества не имеет большого значения, а чувствительность и специфичность особенно важны.

Прецизионное определение масс ядер производится обычно с помощью масс-спектральных приборов высокой разрешающей силы.

Анализ изотопного состава находит широкое применение не только в химических исследованиях, но и в геологии (определение абсолютного возраста пород), биологии и особенно в атомной технике, где он имеет серьезное значение как метод производственного контроля. Обычно измеряют отношения токов ионов с одинаковым зарядом и химическим составом, но с различным изотопным составом, что наиболее просто можно осуществить в случае одноатомных газов.

Исследование структуры и энергетики молекул. В этом случае используют, во-первых, влияние структуры молекул на распределение интенсивностей в молекулярном масс-спектре, полученном бомбардировкой электронами с энергией более 40–50 эВ, когда это распределение уже мало зависит от энергии электронов. Во-вторых, с помощью масс-спектрометрии определяют критическую энергию электронов (потенциал появления), при которой в спектре появляется линия соответствующих ионов. Потенциал появления линии однозарядного молекулярного недиссоциированного иона в большинстве случаев равен потенциалу ионизации молекулы и может быть использован для определения энергии разрыва связи в молекуле.

Масс-спектрометрия является на сегодняшний день одним из наиболее информативных, быстрых, чувствительных и надежных методов анализа индивидуальных химических, в частности, органических соединений и их смесей. Возможно определение состава и строения практически любых типов соединений; низкий предел обнаружения компонентов в смеси при малом объеме пробы обуславливает ведущую роль масс-спектрометрии в органическом анализе. Метод находит

применение для производственного контроля в химической и нефтехимической промышленности. Присоединение масс-спектрометра к коммуникациям и аппаратам позволяет осуществлять непрерывный контроль и автоматическое управление производственным процессом.

4.14. Резонансные ядерно-физические методы

Резонанс – это физическое явление. Само французское слово «resonance» происходит от латинского «resono» – отклик. Явление резонанса заключается в резком отклике какой-то системы на воздействие со стороны определенного возбудителя. Оно было открыто итальянским ученым Галилео Галилеем в 1602 году как механическое и акустическое явление при исследовании работы маятников и музыкальных струн. Намного позже, а именно, в 1868 году, английский физик Дж. Максвелл, наблюдал резонанс колебаний контура при исследовании электромагнитных систем.

Как указано в п. 4.2 из существующих спектроскопических методов исследований резонансными являются ЯГР, ЯМР, ЭПР и их частные случаи.

4.14.1. Ядерный гамма-резонанс

Ядерный гамма резонанс был открыт немецким ученым-физиком Р. Мессбауэром и был назван его именем. Данный эффект заключается в резонансном поглощении ядерными остовами γ -квантов. Он лежит в основе метода, называемого гамма- или мессбаэровской спектроскопией [15].

В ходе радиоактивного ядерного распада наблюдается формирование возбужденных изотопов, которые, переходя в основное (невозбужденное) состояние, испускают γ -излучение. И наоборот, невозбужденные ядерные остовы, поглощая γ -кванты, перемещаются на более высокие (возбужденные) уровни энергии. Но такой переход совершается лишь при особых требованиях. Источник и приемник должны находиться в одинаковых по химической природе веществах.

Рассмотрим проявление эффекта Мессбауэра на примере соединений, содержащих изотопы ^{57}Fe . Так, при проведении эксперимента были созданы такие условия, что источник изотопов ^{57}Fe находился в пластинке из металлического железа, а поглотитель этих же изотопов – в кристаллах хлорида железа(II) FeCl_2 . При этом поглощения γ -излучения не

было зафиксировано. В ходе второго опыта, в котором источником и поглотителем γ -квантов служили две разные металлические пластинки Fe(0), наблюдали поглощения γ -лучей.

Полученные результаты объясняются тем, что энергия ядерных переходов определяется распределением электронной плотности вокруг ядра, т.е. зависит от типа (природы) соединения. Таким образом, для осуществления превращений ядер необходима различная энергия. Но резонансное поглощение γ -излучения можно получить, если изменить энергии ядерных уровней. Это достигается перемещением источника или поглотителя γ -квантов относительно друг друга. При этом происходит спад или рост энергии γ -лучей на величину кинетической. С помощью этого метода можно измерять малые различия в энергии γ -излучений, не зная энергию перехода в стандартном веществе (обычно источнике). Например, в случае ^{57}Fe энергия γ -кванта, равная 14,4 кэВ, известна с точностью ± 10 эВ, но можно измерять разности энергий γ -излучений, испущенных и поглощенных в ЯГР с точностью до 10^{-10} эВ.

Таким образом, эффект гамма-излучения может быть зарегистрирован только для пары изотопов одного и того же химического элемента, для которого возможны перемещения ядер, вызванные γ -лучами.

Изменения энергетических уровней ядер под действием электронного окружения (ΔE) лежат в пределах 10^{-8} – 10^{-9} эВ. Различия в химическом состоянии атомных остовов в источнике и поглотителе приводят к тому, что максимумы кривых распределения γ -квантов для источника и поглотителя, имеющих малую ширину, отстоят друг от друга на таком же расстоянии. Резонанс, т.е. максимальная вероятность поглощения испущенных γ -квантов наступает при совмещении кривых. Для этого необходимо скомпенсировать разницу энергетических уровней ядер для источника и поглотителя, которая лежит в этом диапазоне. Оказывается (и это впервые использовано Мессбауэром) механическое перемещение образца (макрообъект) источника в направлении поглотителя (или в обратном) со скоростью 0,1–1,0 см/с дает изменение энергии γ -квантов за счет доплеровского эффекта такой же величины, как и ΔE .

Так для ^{57}Fe : энергия γ -квантов при движении источника со скоростью 1 мм/с меняется на $\Delta E = 14,4 \cdot 10^3 / 3 \cdot 10^{11} = 4,8 \cdot 10^{-8}$ эВ.

Экспериментально наблюдают за интенсивностью поглощения γ -излучения исследуемым образцом при различных скоростях движения источника по отношению к поглотителю. Скорость движения

характеризует приращение энергии γ -квантов за счет доплеровского эффекта и выражается через эВ.

Принципиальная схема установки для снятия гамма-спектров обычно включает в себя два контейнера, первый из которых является источником излучения 1 (^{57}Fe , ^{119}Sn , ^{129}I , ^{129}Xe , ^{49}K и др.), а второй – поглотителем 2 и 3 детектора (регистратора) γ -излучения, прошедшего через поглотитель (рис. 4.24).

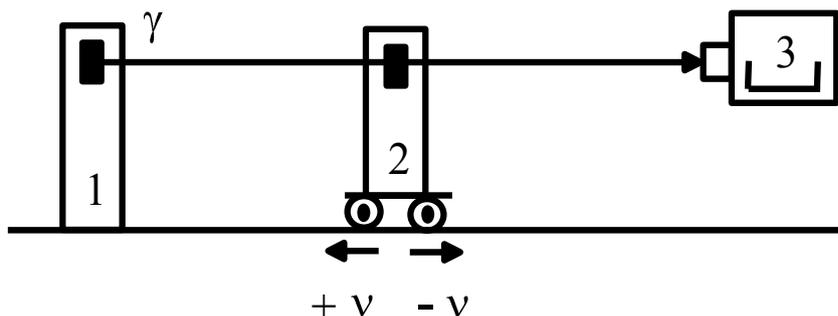


Рис. 4.24. Принципиальная схема установки поглощения γ -излучения

Все компоненты оборудования располагаются на одной прямой. При этом источник имеет возможность с помощью механического или электродинамического устройства свободно перемещаться с различными постоянными скоростями на поглотитель (+) или от него (-). Для регистрации спектра источник перемещают относительно образца и определяют скорость движения источника, при которой наблюдается максимум поглощения γ -излучения [15].

Гамма-резонансный спектр вещества представляет собой графическую зависимость относительной интенсивности прошедшего через поглотитель γ -излучения (имп/с) от скорости движения источника относительно поглотителя ($\text{мм} \times \text{с}^{-1}$). Интенсивность откладывают по оси ординат, а скорость – по оси абсцисс. Из сравнения вида спектрограмм и значений скоростей движения делают вывод о росте степени возбуждения ядерного остова Sn в ряду его галогенидов $\text{SnI}_4 \rightarrow \text{SnBr}_4 \rightarrow \text{SnCl}_4$ или об усилении степени ионности связи (рис. 4.25).

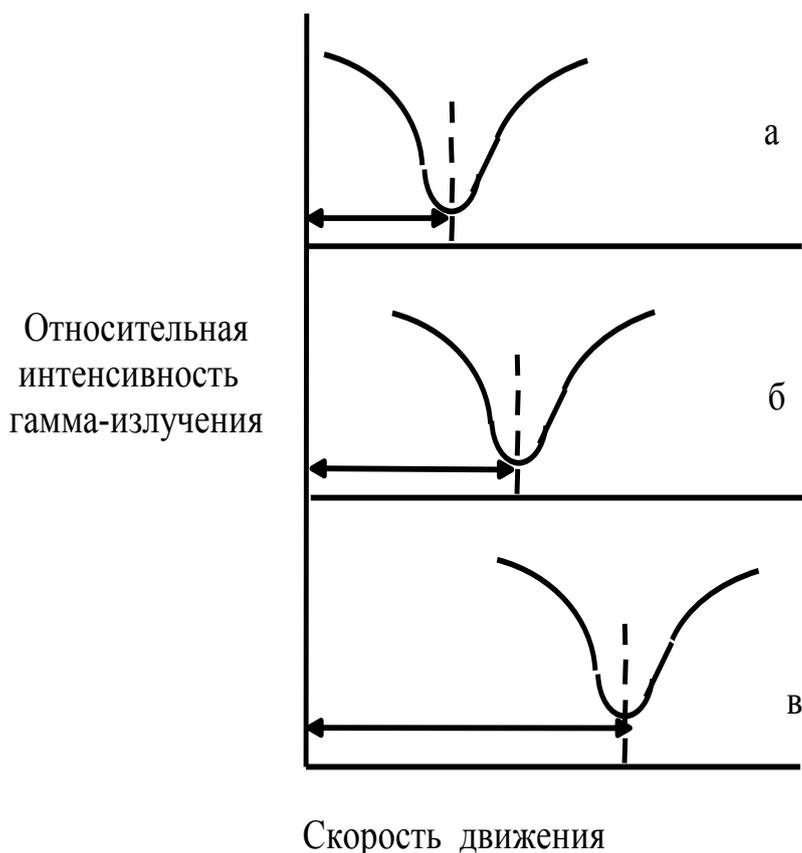


Рис. 4.25. Гамма-резонансный спектр поглощения галогенидов олова:
а – SnI₄, б – SnBr₄ и в – SnCl₄

Можно рассмотреть еще один пример. Тетрахлорид ксенона синтезировать простой химической реакцией невозможно. Однако его можно получить при радиоактивном распаде изотопа иода ^{129}I иона ICl_4^- :
 $^{129}_{53}\text{I} \rightarrow ^{129}_{52}\text{Xe} + \beta^- + \gamma$; $\text{ICl}_4^- \rightarrow \text{XeCl}_4 + \beta^- + \gamma$.
 Образующиеся в ходе этих реакций возбужденные изотопы ^{129}Xe переходят в основное состояние и это дает возможность снять гамма-резонансный спектр. Известно, что ион ICl_4^- имеет структуру квадрата. Установлено такое же строение и для молекулы хлорида ксенона XeCl_4 . Сопоставление спектров хлорида и фторида ксенона (рис. 4.26) указывает на то, что структура квадрата не меняется в ходе превращения иона ICl_4^- в молекулу хлорида ксенона.

Подобный анализ дал возможность установить наличие оксидов ксенона XeO_3 и XeO_4 , которые формируются при γ -распаде изотопа ^{129}I соединений KIO_3 и KIO_4 соответственно: $\text{IO}_3^- \rightarrow \text{XeO}_3 + \beta^- + \gamma$; $\text{IO}_4^- \rightarrow \text{XeO}_4 + \beta^- + \gamma$.

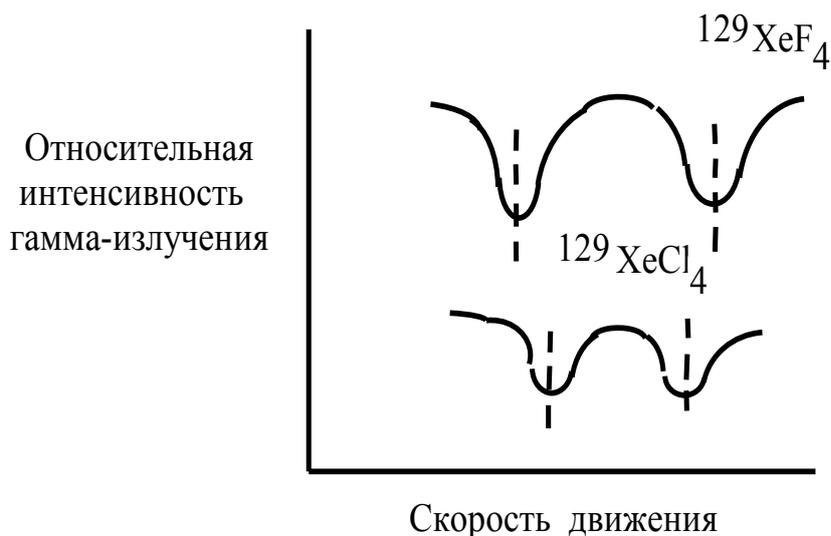


Рис. 4.26. Гамма-резонансные спектры галогенидов ксенона – фторида XeF_4 и хлорида XeCl_4

Из разобранных примеров видно, что основными параметрами спектров ЯГР являются: химический сдвиг, ядерное квадрупольное электрическое расщепление и ядерное магнитное (дипольное) расщепление. Химический сдвиг показывает изменение плотности электронного заряда на ядре рассматриваемого изотопа по сравнению со стандартным. Он отражает параметры химической связи: полярность, кратность и др. Квадрупольное расщепление зависит от градиента электрического поля у ядра, которое создается собственными электронами (электронная конфигурация) или лигандами (атомными остовами первой координационной сферы в кристалле, комплексе). Поэтому оно тесно связано с точечной симметрией кристаллической решетки и используется в теории кристаллического поля комплексов. Магнитное расщепление является чувствительным параметром для определения магнитно-упорядоченных состояний, локальных магнитных полей в твердых телах. Мессбауэровская спектроскопия может использоваться для измерения внутренних магнитных полей в пара-, ферро- и антиферромагнитных материалах. Следует отметить, что квадрупольное и магнитное расщепление относят к сверхтонкой структуре в спектрах ядерного γ -резонанса.

Благодаря исключительной чувствительности параметров гамма-резонанса (ГР) к ничтожным изменениям энергии ядерных γ -квантов можно получить ценные сведения об электронной структуре вещества. Спектрометр ГР, основанный на эффекте Мессбауера, позволяет сравнивать энергии ядерных переходов в двух веществах. Если

излучающие и поглощающие ядра находятся в различных химических соединениях, то распределение электронов у них неодинаково. Это приводит к различию в энергии связи электронов с ядрами, а следовательно, и к наличию в ГР-спектре изомерного сдвига, который непосредственно связан с химической связью. Сравнение изомерных сдвигов соединений позволяет получить представление об изменении электрического поля в области мессбауэровского атомного остова в зависимости от природы концевых групп молекулы.

Например, во-первых, исследование γ -спектров гексацианоферратов дает возможность охарактеризовать ближайшие химические связи железа, а также в качественной форме оценить влияние поляризационных характеристик внешнесферных катионов на природу связи внутри гексацианоферратного аниона.

В качестве примера был снят и проанализирован ЯГР спектр комплекса $\text{Fe}[\text{Fe}(\text{CN})_6]$, точнее $\text{Fe}^{+3}\text{Fe}^{\text{III}}(\text{CN})_6$, где Fe^{+3} и Fe^{III} обозначают железо (Fe) в слабом и сильном кристаллических полях соответственно (рис. 4.27).

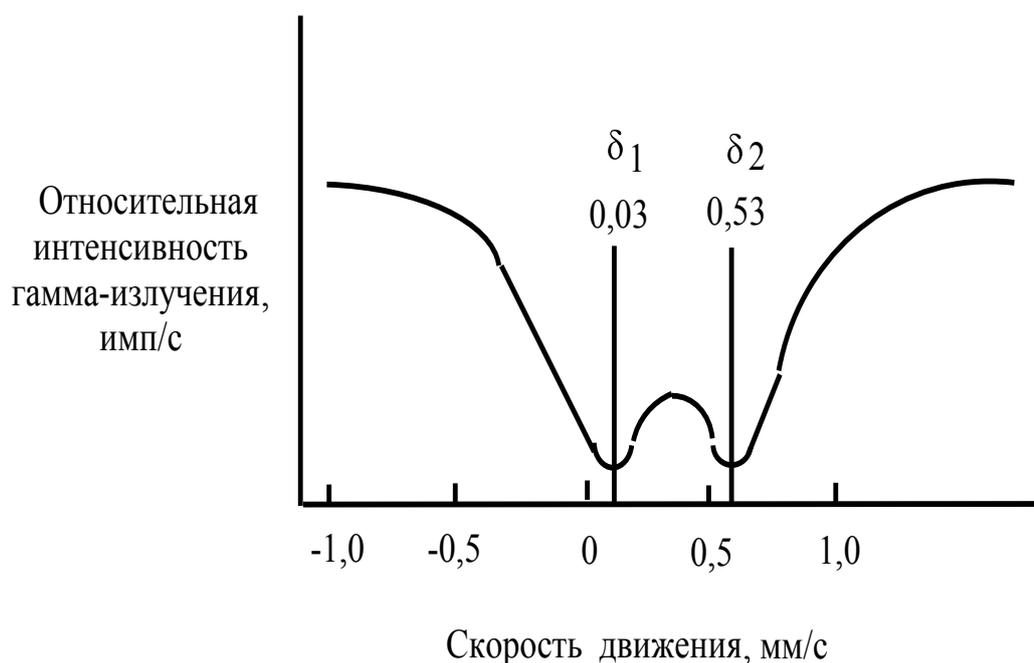


Рис. 4.27. Гамма-резонансный спектр комплекса $\text{Fe}[\text{Fe}(\text{CN})_6]$

Это вещество содержит атомные остовы железа, находящиеся в двух неодинаковых химических (и электронных) окружениях и, чтобы вызвать переходы в этих различных ядрах, требуются γ -лучи двух энергий. Путем сравнения спектра гексацианоферрата(III) железа(III) с таковыми большого

числа цианидных комплексов железа линию при 0,03 мм/с приписали внутрисферному Fe^{III} , а при 0,53 мм/с – внешнесферному катиону Fe^{+3} . Следует подчеркнуть, что если бы ядерные остовы железа в источнике и поглотителе находились в одной химической форме, то резонанс наблюдался бы при $v = 0$ мм/с, т.е. при неподвижном источнике относительно поглотителя. Расчеты показывают, что уменьшение числа d-электронов вызывает заметное увеличение полной s-электронной плотности на ядре железа. Поэтому при одинаковых лигандах и при отрицательном отношении разности радиусов возбужденного и основного изотопов к таковому при нормальных условиях ($\Delta r/r$) катион Fe^{+2} имеет заметно больший химический сдвиг, чем ион Fe^{+3} .

Таким образом можно сделать вывод, что для ^{57}Fe увеличение 4s-электронной плотности (ЭП) приводит к снижению химического сдвига, а повышение 3d-ЭП – к его росту. В случае ^{119}Sn центровой сдвиг возрастает с усилением s-электронной плотности и снижается с приумножением p-ЭП.

Во-вторых, применение эффекта Мессбауэра к изучению гексацианоферратов имеет перед аналитическими методами то неоспоримое преимущество, что обеспечивает анализ, не нарушающий состояния вещества. Это оказалось особенно удобным при исследовании берлинской лазури и турнбуллиевой сини, химическая природа которых долгое время дискутировалась. Использование данного метода позволило доказать, что эти соединения идентичны друг другу и имеют одинаковый химсостав $\text{KFe}^{\text{III}}[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_6]$.

В-третьих, эффект гамма-резонанса оказывается весьма удобным во всех тех случаях, когда требуется определить степень окисления мессбауэровских атомных остовов, входящих в состав анализируемого вещества. Эта возможность, например, реализована при применении метода γ -резонансной спектроскопии для уточнения процессов термического распада гексацианоферратов. Проведенная работа позволила не только подтвердить данные, но также и уточнить отдельные этапы термического распада, в частности, однозначно доказать, что появление $\alpha\text{-Fe}$ в продуктах разложения этих соединений вызвано термической диссоциацией цементита. Присутствие $\alpha\text{-Fe}$ в остатках выявляется из сопоставления полученных спектров с таковым чистого $\alpha\text{-Fe}$ (железо Армко). Так, в спектре остатков, выдержанных в течение 2 ч, появляются две дополнительные линии (интенсивность которых увеличивается со временем), совпадающие по положению с внешними полосами $\alpha\text{-Fe}$, что

указывает на появление последнего в остатках лишь при длительном их нагревании. Это подтверждает установленный факт термической диссоциации цементита по схеме: $\text{Fe}_3\text{C} \leftrightarrow 3\text{Fe} + \text{C}$ и свидетельствует о том, что появление α -Fe в остатках термического разложения гексацианоферратов является вторичным процессом.

Несмотря на то что ЯГР является чисто ядерным процессом, с его помощью получают ценную химическую информацию. Она заключается в установлении степени окисления элемента в данном соединении; характера и симметрии кристаллического поля (из изучения квадрупольного взаимодействия): электронного окружения атомных остовов в твердых телах; полярности связей; определении заселенности валентных s-состояний; различий в распределении электронов на p-, d- и f-состояний атомных остовов; спинового состояния иона в данном соединении, среднеквадратичных смещений атомного остова из положения равновесия и анизотропии этих смещений (для данных ИК-спектроскопии); диффузионных перемещений атомных остовов в твердых телах – эти параметры находят из абсолютной и относительной интенсивностей линий спектра координационного числа атомных остовов в различных комплексных соединениях; оценке степени ковалентности или ионности химической связи (если эти характеристики известны для какого-либо соединения сравнения); исследовании макромагнитного состояния вещества при разных температурах (определяется по характеру спектра и его температурной зависимости) и другие.

Уникальная информативность мессбауэровской спектроскопии, простота эксперимента и разработанные теоретические основы обусловили широкое применение мессбауэровской спектроскопии в физике твердого тела, ядерной физике, геологии, археологии и аналитической химии. Однако интерпретация и расчет спектров почти всегда являются сложными. По этой причине МБ спектры весьма продуктивно сопоставлять с результатами других физических методов исследования: ЯКР, рентгенографии, ИК-спектроскопии и др. Много проще проводить серии относительных измерений и производить сравнительные оценки таких ценных для химиков характеристик, как валентное состояние атома, полярность связи, координационное число и др. Но и при таких работах от исследователя требуется знание квантовой теории, строения вещества, основ современной теоретической химии [15].

4.14.2. Ядерно-магнитный резонанс

Первыми получили сигналы ядерного магнитного резонанса (ЯМР) в 1945 году Блох на протонах воды и Пурселл на протонах парафина. В 1952 году за это открытие они оба были удостоены Нобелевской премии.

Ядерный магнитный резонанс наблюдается при взаимодействии внешнего магнитного поля с ядрами, имеющими магнитный момент и для которых спиновое квантовое число равно $1/2$, а также для ряда ядер с m_s большим $1/2$. При этом происходит поглощение энергии переменного электромагнитного поля определенной частоты этими ядрами (^1H , ^{13}C , ^{15}N , ^{19}F , ^{29}Si , ^{31}P).

Таким образом, ЯМР обусловлен резонансными переходами между уровнями магнитной энергии ядерных остовов во внешнем магнитном поле в области радиочастот (1–500 МГц).

Молекулы, содержащие ядра, обладающие собственным магнитным моментом, ориентируются в постоянном магнитном поле (H_0) определенным образом. Если на вещество одновременно накладывається переменное электромагнитное поле H (радиочастотное поле генератора), перпендикулярное H_0 , то молекулы переориентируются в новое положение с новой энергией. Такая переориентация происходит при определенной резонансной частоте магнитного поля генератора и сопровождается поглощением энергии. На спектрограмме ЯМР это обнаруживается по появлению резонансного пика.

Характеристиками спектра ЯМР являются: полосы поглощения, интенсивность сигнала, ширина линии, второй момент спектральной линии и химический сдвиг.

Полоса поглощения – это область спектра, в которой имеется детектируемый сигнал с одним или несколькими максимумами.

Интенсивность сигнала характеризует количество поглощенной образцом энергии и определяется площадью под кривой поглощения. Она пропорциональна числу ядер и позволяет оценить их относительное содержание.

Ширина полосы поглощения δH – это отрезок, измеренный на половине максимальной интенсивности и выраженный в Гц. Так как чаще всего записывают первую производную кривой поглощения по напряженности поля, то в этом случае δH находят как расстояние между соответствующими экстремумами спектра.

Второй момент спектральной линии ΔH_2^2 – это ширина линии, определенная и усредненная особым способом. Его выражают в единицах напряженности магнитного поля и вычисляют из экспериментальных кривых. Можно теоретически рассчитать значение ΔH_2^2 в зависимости от величины и ориентации межъядерных векторов относительно приложенного внешнего поля. Если задать модель структуры вещества и рассчитать по ней ΔH_2^2 , то сравнение его с экспериментальными значениями позволяет сделать вывод о том, насколько достоверно модель описывает реальную структуру.

В твердых телах взаимное расположение ядер практически не меняется во времени, обмен энергией происходит очень быстро и время релаксации очень мало. Поэтому ширина линий в спектре твердых тел большая (до 10 000 Гц), и метод называется ЯМР широких линий. В растворах, где молекулы совершают интенсивное тепловое движение, время релаксации увеличивается и составляет уже несколько секунд, что приводит к появлению в спектре очень узких линий (доли Гц), метод называется ЯМР высокого разрешения.

Резонанс ядра в атоме наступает в области более высоких полей, чем резонанс ядра, полностью лишенного электронной оболочки. Разность в положении линий поглощения исследуемого ядра и аналогичного ядра без электронной оболочки называют *химическим сдвигом* (ХС). Поскольку не существует ядер без электронов, на практике для сравнения используют стандартные вещества, относительно которых измеряют ХС. Таким образом, химический сдвиг – взятая с соответствующим знаком разность напряженности магнитного поля (или частот) наблюдаемого сигнала ЯМР и некоторого условно выбранного эталонного (ХС выражают в миллионных долях – м. д.) [1].

Для одной и той же группы атомов характерна не одна линия, а некоторый интервал химических сдвигов. Это обусловлено влиянием заместителей, их расположением в пространстве, образованием водородных связей или другими факторами. Заместители в линейных и разветвленных молекулах оказывают разное влияние. Чувствительность химических сдвигов в спектре ^{13}C к структурным изменениям выше, чем в ПМР спектрах, примерно на порядок.

Константа спин-спинового взаимодействия (Гц) – мера непрямого спин-спинового взаимодействия или взаимодействия магнитных моментов двух или более ядер одной молекулы через связывающие их электроны. Спин-спиновое взаимодействие может быть геминальным, вицинальным и дальним. Геминальным называется взаимодействие двух ядер, распо-

ложенных у одного атома; константы геминального взаимодействия протонов обычно составляют от +5 до -21 Гц. Вицинальным называется взаимодействие двух ядер, разделенных тремя связями, например Н-С=С-Н или Н-С-С-Н; причем в насыщенных системах оно очень сильно зависит от угла между связями углерод-водород. Дальним называется взаимодействие двух ядер разделенных четырьмя или более связями. Таким образом, спин-спиновое взаимодействие не зависит от напряженности внешнего магнитного поля, но определяется электронным строением молекулы и, следовательно, при конкретном расположении атомов и электронов является постоянной величиной.

Константу спин-спинового взаимодействия обозначают nJ , где n – число σ -связей, которыми отделены ядра. Знак постоянной спин-спинового взаимодействия соответствует параллельному ($-J$) или антипараллельному ($+J$) расположению магнитных моментов ядер и может быть определен экспериментально только из сложных спектров второго порядка.

Число пиков в спектре или спин-спиновая мультиплетность зависит от количества ядер соседних групп n и равно $n + 1$. Соотношение интенсивностей линий при $n = 1$ составляет 1 : 1, при $n = 2$ линия расщепляется на триплет при соотношении интенсивностей 1 : 2 и т.д.

Боковые полосы – это линии, расположенные попарно более или менее симметрично относительно основной. Они возникают вследствие быстрого вращения образца во внешнем магнитном поле. Изменение скорости вращения образца влияет на расстояние между боковыми полосами.

Сателлиты ${}^{13}\text{C}$ – пары полос, расположенные почти симметрично относительно основной полосы и возникающие вследствие непрямого спин-спинового взаимодействия исследуемого ядра с таковыми изотопа ${}^{13}\text{C}$ (естественное содержание которого 1,108 %), находящимися в той же молекуле [1].

Ядра, находящиеся в различных молекулах или в химически неэквивалентных положениях в одной молекуле, экранированы неодинаково. Поэтому резонанс таких ядер наблюдается при разных частотах. Смещение резонансных частот химически неэквивалентных ядер (химический сдвиг δ), пропорциональное приложенному магнитному полю, дает возможность идентифицировать группы атомов и служит основной характеристикой атомов или групп эквивалентных атомов молекулы в спектрах ЯМР. Величина δ зависит от вида соединения, так как электронная конфигурация изменяется вместе с формой химической связи. Таким образом, изменение химических сдвигов в спектрах ЯМР может

коррелировать с перераспределением электронной плотности в рассматриваемых молекулах.

Ширина и форма линий ЯМР определяется окружением атома в молекуле и агрегатным состоянием вещества, т.е. по сути дела обусловлена его строением. При отсутствии сильного влияния растворителя площадь резонансного пика данного типа ядер пропорциональна их числу. Таким образом, путем измерения площадей разных пиков можно по спектрограмме ЯМР получить представление о наличии в молекуле ядер, находящихся в неэквивалентных позициях, и их количественном соотношении.

Эталонное вещество растворяют в исследуемом образце (внутренний эталон) или помещают в отдельный сосуд, находящийся внутри ампулы с образцом (внешний эталон). Использование внутреннего эталона всегда предпочтительнее. Вещества, используемые в качестве эталонов, должны обладать следующими свойствами:

1. Давать один пик как можно меньшей ширины, который должен легко опознаваться и быть достаточно отдаленным от всех полос поглощения исследуемого образца.

2. Быть химически инертным по отношению к исследуемому веществу и растворителю; растворяться в большом числе различных растворителей.

3. Быть магнитно изотропным.

4. Обладать достаточной летучестью или другим свойством, позволяющим легко удалить его из образца.

Общепринятыми стандартами для ядер ^1H и ^{13}C являются тетраметилсилан (ТМС) или гексаметилдисилан (ГМДС). Эталон дает линию высокой интенсивности, расположенную в области более сильных полей, чем сигналы большинства других протонов. Наиболее распространена шкала ХС, где линия эталона принята за нуль, а все сдвиги, расположенные в более слабых полях, имеют положительный знак [1].

При выполнении эксперимента исследуемый образец помещают в резонатор, который располагается между полюсами электромагнита. Через резонатор пропускают радиосигналы, интенсивность которых регистрируется детектором. Частоту радиоволн поддерживают постоянной, а напряженность магнитного поля постепенно увеличивают.

Программирующее устройство 1 вырабатывает прямоугольные импульсы электрического напряжения в определенной последовательности. Генератор 2 является источником радиочастотных электромагнитных колебаний, которые подаются на катушку измерительной

ячейки 5 только во время действия импульсов. Внутри катушки 5 в стеклянной ампуле находится исследуемый образец. Сигналы, поступающие от образца, усиливаются, детектируются приемником 3 и наблюдаются с помощью осциллографа 4. Измерение величин сигналов производится или непосредственно с экрана осциллографа, или через компьютер. Термостатирование измерительной ячейки осуществляется с помощью подогретого воздуха и специального электронного устройства 6 (рис. 4.28).

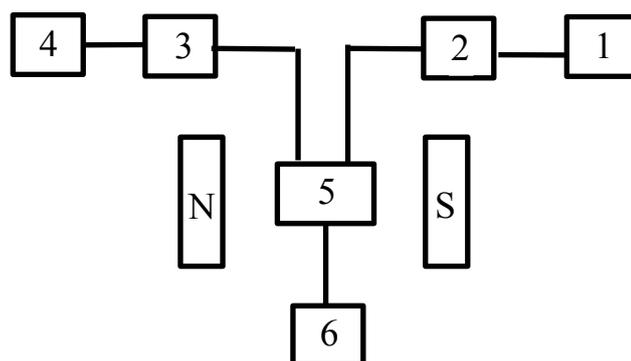


Рис. 4.28. Принципиальная схема радиоспектроскопа для ЯМР

К характеристикам прибора относятся:

- разрешение спектра ЯМР – минимальная ширина полосы, которую позволяет наблюдать применяемый спектрометр.
- скорость прохождения, Гц/с – изменение напряженности магнитного поля или частоты воздействующего на образец радиочастотного излучения во времени.

Обычный метод получения спектров ЯМР состоит в том, что при плавной развертке (сканировании) радиочастоты или напряженности магнитного поля в каждый момент времени наблюдают только за одной точкой спектра. Для получения полного спектра требуется 5 – 10 мин; и по времени методика Фурье-преобразования имеет заметное преимущество. Возбуждая одновременно все ядра образца с помощью короткого, продолжительностью около 100 мкс, импульса мощного радиоизлучения и прослушивая излучаемые им частоты по мере возвращения ядер к равновесному распределению по энергии, можно получить интерференционную картину, содержащую всю информацию о спектре образца; необходимое для этого время составляет порядка 1 с.

Широкие потенциальные возможности метода реализованы в химических исследованиях: мониторинг биопродуктов, анализ изомерных

смесей в реакциях синтеза, определение степени полимеризации и модификации продуктов в полимерном синтезе, оценка чистоты материалов и продуктов их термического распада. Кинетику реакций можно изучать с использованием смесительной камеры в методе «остановленной струи» и ЯМР-детектирования [1].

Получив спектр ЯМР, можно определить концентрацию вещества в растворе и следить за изменением ее в ходе химических реакций по изменению интенсивности пиков. Сравнивая площади пиков поглощения, можно сказать о количестве ядер в какой-либо группировке, что часто помогает при расшифровке структуры молекул.

Структура пика поглощения и значения констант расщепления позволяют говорить об окружении данной группировки, о том, какие группы влияют на сверхтонкое расщепление этого пика. При анализе спектра ЯМР рассчитывают химический сдвиг каждой группы и по таблицам химических сдвигов определяют, к каким соединениям или группировкам можно отнести каждую из исследуемых групп пиков. Предположив структурную формулу для данного вещества, по интенсивности пиков находят отношение количества протонов в группах. Учитывая, что общее количество протонов известно, например, из данных элементного анализа, можно установить количество протонов в каждой группе и окончательно – структуру вещества.

При исследовании комплексообразования методом ЯМР в зависимости от конкретных условий возможно несколько подходов. Если концентрация комплекса достаточно велика (около 0,02 моль/л), то можно изучить геометрию комплекса, его стехиометрию и равновесие с отдельными компонентами. Величина химического сдвига может быть использована для определения констант равновесия и термодинамических характеристик процесса. При малых концентрациях комплекса о процессе комплексообразования в большинстве случаев судят качественно по уширению линий и слабым изменениям химических сдвигов в спектре.

При анализе коллоидов используются методы ЯМР как непрерывного воздействия (низкое и высокое разрешение), так и импульсные (спиновое эхо). Изучение основано на определении абсолютных значений и температурных зависимостей полуширины линии, второго момента, времен спин-спиновой и спин-решетчатой релаксации. Метод ЯМР позволяет получать информацию о молекулярном движении, строении молекул, степени кристалличности. На измерении амплитуды сигнала свободной индукции основаны методы определения общего содержания водорода в углеводородах, устанавливая влагосодержание

катализаторов, масло в восках. Релаксационные измерения используют для определения вязкости масла и др.

Во многих случаях сложное вещество рассматривают, во-первых, как некоторую решетку, под которой понимают не только упорядоченное расположение цепей в кристаллитах, но и ближний порядок в расположении частиц. Во-вторых, говорят об упорядоченности, определяемой ориентацией магнитных диполей, которая обусловлена наличием ядерных спинов. Таким образом, вещество (материал) – это сочетание систем решетки и спинов. Они слабо взаимодействуют между собой, так как магнитные моменты ядер обычно значительно сильнее взаимодействуют с внешним магнитным полем при проведении эксперимента, чем между собой ($H_0 \gg H_{\text{лок}}$).

Технология ЯМР, также как и УФ- и ИК-спектроскопии, включает приготовление образца (пробоотбор и пробоподготовка), получение спектра и его интерпретация. Для того чтобы получить узкие сигналы с хорошим разрешением, образец обычно готовят в виде невязкого раствора с концентрацией не более 10 % в растворителях, не содержащих анализируемых ядер. Например, в ПМР-спектроскопии наилучшими растворителями считаются тетрахлорид углерода и сероуглерод. Нерастворимые вещества сначала разрушают определенными способами, а затем анализируют продукты деструкции. Интерпретацию спектров проводят с помощью корреляционных таблиц, каталогов спектров, компьютерных данных. Обычно определяют четыре характеристики спектра: положение полосы поглощения, ее интенсивность, ширину и характеристику расщепления линии [1].

Одним из важных применений спектроскопии ЯМР является исследование кинетики быстро идущих реакций. Обмен атомами между двумя молекулами вызывает изменение спектра ЯМР – ранее разделенные пики чистых веществ либо сближаются, либо даже сливаются в один, причем ширина их позволяет судить о скорости процесса обмена.

Так, анализ спектров ЯМР на ядрах водорода позволил уточнить положение молекул кристаллизационной воды в решетке $K_4[Fe(CN)_6] \cdot 3H_2O$.

4.14.3. Электронный парамагнитный резонанс

Явление электронного парамагнитного резонанса (ЭПР) было открыто советским физиком Е.К. Завойским в Казанском государственном университете в 1944 году. Данный метод представляет собой развитие

опытов Штерна и Герлаха, которые в свое время установили, что суммарный магнитный момент всех электронов атома может принимать в магнитном поле лишь некоторые дискретные значения. Название «электронный парамагнитный резонанс» было впервые дано Вивером как понятие, учитывающее вклад как орбитального, так и спинового момента электрона [1, 13, 15].

Спектроскопия электронного парамагнитного резонанса – метод, основанный на действии магнитного поля на вещество (соединение) и особенно пригодный для исследования парамагнитных центров (неспаренных электронов) в веществах и их окружении. Он является единственным способом прямой регистрации неспаренных электронов. Это вид спектроскопии, который позволяет измерить уровни энергии неспаренных электронов в магнитном поле. Образец для исследования методом ЭПР может быть в виде раствора (жидкость), порошка (твердая фаза), или газа, т.е. паровой фазы, последний используется значительно реже. Причина состоит в том, что свободное вращение радикалов в газовой фазе приводит к размыванию спектральных линий. Поэтому газообразные радикалы перед исследованием конденсируют на подложке (вымораживают), охлаждаемой жидким азотом или гелием.

При наложении магнитного поля на парамагнитное вещество оно втягивается в последнее. Это происходит из-за существования у парамагнетиков магнитных моментов, которые обусловлены наличием неспаренных электронов.

Электрон – это заряженная частица. При его вращении вокруг своей оси (спиновое движение) в электроне возникает магнитное поле, характеризующееся магнитным моментом. Данное магнитное поле направлено вдоль оси спинового движения. При воздействии магнитного поля на парамагнетик магнитные моменты его неспаренных электронов вращаются аналогично магнитным стрелкам. Ориентация может происходить двумя способами: против поля и по нему. На основании этого при наложении магнитного поля на парамагнитное соединение наблюдается распределение электронов, в которых магнитные моменты ориентируются против поля и по нему. Каждое из них имеет свое значение свободной энергии E . Их разница, называемая энергией зееманского расщепления, вычисляется из соотношения (4.10), где g – константа, представляющая собой отношение магнитного момента к механическому, называемая g -фактором и равная 2,0023; когда магнитный момент электрона является спиновым, β – магнетон Бора, имеющий значение $9,27 \cdot 10^{-21}$ эрг/Гс, H – напряженность магнитного поля.

$$\Delta E = E_2 - E_1 = g \cdot \beta \cdot H \quad (4.10).$$

Из выражения (4.10) видно, что на изменение свободной энергии влияет напряженность магнитного поля. Разницу между уровнями свободной энергии электрона можно найти и из известного соотношения правила частот Бора (4.1).

Объединив оба выражения вместе, получим новое (4.11), которое называют условием резонанса и из него легко уяснить смысл явления ЭПР.

$$h\nu = g \cdot \beta \cdot H \quad (4.11).$$

К парамагнетику, находящемуся в магнитном поле, подводят излучение с высокой частотой ν , вычисляемой из соотношения (4.11). При этом в парамагнетике электроны будут переходить с одного уровня на другой $E_1 \leftrightarrow E_2$ с условием, что снизу вверх перемещений будет больше, чем наоборот. Это определяется законом Больцмана, согласно которому заполнение нижнего энергетического уровня всегда больше верхнего. Перемещение снизу вверх все время сопровождается поглощением энергии, а сверху вниз – её испусканием. Но так как количество переходов низ \rightarrow верх неизменно больше, то при резонансе в целом по выражению (4.11) будет отмечаться поглощение излучения высокой частоты. Последнее можно регистрировать, изменяя напряженность магнитного поля при $\nu = \text{const}$ и наоборот. Обычно используют первый.

Таким образом, спектр ЭПР – это зависимость интенсивности поглощенного в образце электромагнитного излучения с частотой ν_0 от магнитной индукции внешнего поля B .

Сигнал ЭПР характеризуют комплексом параметров, одним из которых служит его амплитуда. Она описывает интенсивность сигнала I и измеряется в относительных единицах. Величина её прямо пропорционально зависит от концентрации парамагнитных частиц (при постоянной ширине линии в спектре). Ширина линии связана с изменением напряженности магнитного поля ΔH и измеряется в Гауссах или теслах (размерности магнитных характеристик).

Так как неспаренный электрон обладает магнитным моментом, он рассматривается как источник магнитного поля. Магнитные моменты ядер существенно меньше, чем электронов; однако, если парамагнитные частицы расположены достаточно далеко друг от друга и возмущающее действие локальных полей электронов отсутствует, в спектре может наблюдаться уширение, связанное с локальными полями парамагнитных частиц, окружающих данную частицу.

Таким образом, каждая парамагнитная частица находится не только во внешнем магнитном поле, но также и в локальном поле окружающих ее

других парамагнитных частиц. Если парамагнитные частицы расположены в образце беспорядочно, то величины локальных полей для разных частиц различны. Диполь-дипольное взаимодействие приводит к «размыванию» энергетических уровней и, следовательно, к уширению спектра; его величина снижается обратно пропорционально кубу расстояния между ними. Другими словами, неспаренные электроны имеют различные значения g -фактора в зависимости от их химического окружения. На величину g -фактора и положение линий в спектре влияет не только внешнее, но и внутреннее, локальное магнитное поле, обусловленное орбитальным движением электронов, орбитальным магнетизмом.

g -Фактор радикала – уникальная характеристика, которая связывает радиочастотные спектры со спектрами электронного поглощения. В ней заложена информация о типе орбитали неспаренного электрона. В частности, если g -фактор радикала сильно отличается от g -фактора свободного электрона, то в радикале есть неподеленная пара. Если разница незначительна, то есть основание полагать, что исследуемый радикал является π -электронным. Зная g -факторы, можно оценивать спиновую плотность, если известно, на каком атоме расположен неспаренный электрон, а также определять ориентацию радикалов в монокристаллах.

Между электроном и любым ядром, обладающим магнитным моментом, с которым электрон связан полностью или частично, может наблюдаться спин-спиновое взаимодействие. Подобно тому, как это происходит в ЯМР, оно приводит к расщеплению резонансной линии, называемому сверхтонким расщеплением. Число пиков, возникающих при сверхтонком расщеплении, равно $2n + 1$, где n – число эквивалентных ядер со спином J , а относительные интенсивности пиков определяются коэффициентами биномиального разложения. Расстояние между пиками равно константе сверхтонкого взаимодействия. Константа сверхтонкого взаимодействия (СТВ) в спектре ЭПР прямо пропорциональна вероятности обнаружения неспаренного электрона вблизи какого-либо ядра.

Еще одна важная характеристика спектров ЭПР – *энергия сверхтонкого взаимодействия*, т.е. энергия магнитного взаимодействия электронов с ядрами. Например, ядро атома водорода, присоединенного к α -атому углерода, создает локальное магнитное поле у электрона, которое либо прибавляется к внешнему полю, либо вычитается из него в зависимости от ориентации ядерного спина. Это приводит к расщеплению зеемановских уровней электрона и появлению четырех уровней. Переходы ЭПР происходят без изменения ядерного спина, поэтому в спектре появляются две линии; расстояние между ними есть величина локального

поля протона у неспаренного электрона (Эрстед). Если ее умножить на величину $g\mu_B$, то получим энергию электрон-ядерного сверхтонкого взаимодействия в Герцах.

Энергия сверхтонкого взаимодействия состоит из двух частей: энергии анизотропного, или дипольного, СТВ, которая зависит от ориентации молекулярных осей относительно внешнего поля, и энергии изотропного, или контактного, СТВ, которая не зависит от ориентации. Изотропное СТВ характеризует взаимодействие ядра с неспаренным электроном, находящимся в s-состоянии; энергия СТВ пропорциональна плотности неспаренного s-электрона.

Если внешнее поле направлено вдоль оси ядро-электрон, то напряженность поля электрона складывается с напряженностью магнитного поля и анизотропное взаимодействие увеличивается. Если внешнее поле направлено противоположно, то магнитное поле вычитается из внешнего поля, поэтому энергии анизотропного СТВ также вычитаются. Поскольку анизотропное СТВ зависит от ориентации радикала, оно является мерой плотности неспаренного электрона на p-орбиталях и источником информации об ориентации и упаковке радикалов в кристаллической решетке (так же, как и g-фактор) [1].

Таким образом, величины СТВ и g-фактора радикалов и их угловая зависимость дают информацию об электронной структуре радикалов – о типе орбиталей, их пространственной ориентации и плотности неспаренного электрона на s- и p-орбиталях. Поэтому площадь под кривой резонансного поглощения пропорциональна числу неспаренных электронов в образце. На практике провести вычисление абсолютного содержания свободных радикалов в образце очень трудно, и вместо этого сравнивают исследуемый образец со стандартом, содержащим известное число электронов. Отношение площадей под соответствующими резонансными кривыми позволяет определить концентрацию свободных радикалов в исследуемом образце. Общепринятым стандартом для таких измерений является дифенилпикрилгидразил $(C_6H_5)_2N-N-C_6H_2(NO_2)_3$, который на 100 % состоит из радикалов.

Если парамагнитные частицы находятся в очень близком соседстве, так что электронные облака неспаренных электронов перекрываются, может происходить обмен электронами между отдельными частицами. В жидкой фазе обмен электронами происходит во время столкновения парамагнитных центров. Поэтому важная информация может быть получена при исследовании формы линии в спектре. По эффектам диполь-дипольного уширения и объемного сужения судят о том, является ли

пространственное распределение парамагнитных частиц статистически равномерным или они сгруппированы более плотно в определенных областях образца. Решение этих вопросов, а также оценка среднего расстояния между парамагнитными центрами важны для понимания кинетических особенностей радиационных и фотохимических процессов в твердой фазе, явлений адсорбции.

Чаще всего данный метод используют для исследований комплексных и органических соединений. ЭПР-спектроскопией устанавливают наличие парамагнитных ионов металлов или свободных радикалов. Появление сигнала в ходе анализа служит доказательством присутствия тех и других, так как без неспаренного электрона соединение не даёт спектра ЭПР.

В координационных (комплексных) соединениях d-металлов центральными ядерными остовами довольно часто являются ионы парамагнитных Fe, Co, Ni, Cu, Mn. Их парамагнетизм связан с особенностями расположения валентных электронов на связывающих и разрыхляющих орбиталях оболочек, где всегда энергетически выгодным является присутствие неспаренных электронов на некоторых орбиталях. Таким образом, ЭПР-спектроскопией регистрируют не только наличие парамагнитных центров, но и изменение степеней окисления d-металлов в ходе реакций. То же самое и для свободных радикалов.

Методом ЭПР-спектроскопии также можно не только установить структуру исследуемых парамагнитных частиц, но и выявить виды их взаимодействий с окружающими частицами и их магнитными полями.

Оценкой такого взаимодействия является появление в спектре сверхтонкой структуры (расщепление полос). Самым простым в данном понимании является спектр водорода. Атом водорода ^1H имеет на валентной s-орбитали всего один электрон. Существующий в атоме протон обладает магнитным моментом. Поэтому неспаренный электрон втягивается в эффективное поле, которое является суммой магнитного и протонного. При этом протонный магнитный момент поворачивается в налагаемом магнитном поле в его направлении и против. Поэтому магнитное поле протона будет суммироваться с внешним или вычитаться из него. Следствием этого в спектре ЭПР атома водорода будут четко отмечаться две линии, описывающие резонанс в обоих эффективных магнитных полях.

Если рассмотреть спектр ЭПР атомарного азота, то в нем уже можно наблюдать три такие полосы. Они соответствуют трем направлениям движения электрона в магнитном поле, а именно по нему, против и

перпендикулярно. В данном случае эффективное поле будет или равно сумме магнитного и атома азота, или только магнитного, или их разности. Это еще раз подтверждает высокую информативность метода в исследовании парамагнетиков.

При исследовании координационных и органических соединений измеряемым параметром является величина градиента (изменения) поглощения радиоволнового излучения по напряженности налагаемого на исследуемую систему магнитного поля с интервалом 1 000 – 4 000 э (эрстед), называемая g -фактором. Численная величина определяется разностью энергий между двумя спиновыми состояниями с учетом напряженности магнитного поля в спектрометре.

ЭПР-спектроскопия для регистрации градиента поглощаемой мощности в области микроволнового (сверхвысокочастотного – СВЧ) диапазона при изменении напряженности магнитного поля использует приборы, называемые спектрометрами. Они служат для обнаружения магнитных дипольных переходов. В процессе работы они создают стабильное и однородное поле напряженностью до 3 000 – 4 000 Гс или Э при частоте радиоволнового излучения ν , равной 10^4 мГц, и длиной волны λ в 3 см, а при $\lambda = 8$ мм – до 13 000 Э.

ЭПР-спектрометр представляет собой измерительный комплекс, основными частями которого являются: магнит, СВЧ-генератор, система автоподстройки частоты, стабилизированные источники питания, приемник с системой регистрации сигнала, стандартный волноводный тракт, объемный (цилиндрический или прямоугольный) резонатор и другие (рис. 4.29). Каждая часть этой системы выполняет свою определенную функцию. Так, магнит является источником магнитного поля. Для мягкого изменения напряженности в установленных интервалах с точной скоростью он оборудован особыми электросхемами, которые называют системами развертки поля. СВЧ-генератор состоит из нескольких генераторных ламп – клистронов и выполняет роль источника высокочастотного излучения.

Стандартный волноводный тракт, состоящий из металлических труб (волноводов) определенного сечения, используется в качестве передаточного устройства излучения к исследуемому объекту. Объемный резонатор также является частью волноводного тракта. Он располагается между полюсами магнита. В него вкладывают испытуемый образец. Резонатор играет роль концентратора радиочастотного излучения. Особый кристаллический детектор фиксирует поглощение излучения во время резонанса. Далее усилителем сигнал увеличивается и принимается

регистрационным устройством. В старых спектрометрах выход СВЧ-приемника подсоединяли к осциллографу и параллельно к самописцу. В приборах нового поколения сигнал ЭПР регистрируют аналого-цифровым преобразователем и компьютером. Это дает возможность помещать результаты в память компьютера, а затем обрабатывать с использованием различных методов матмоделирования и программирования.

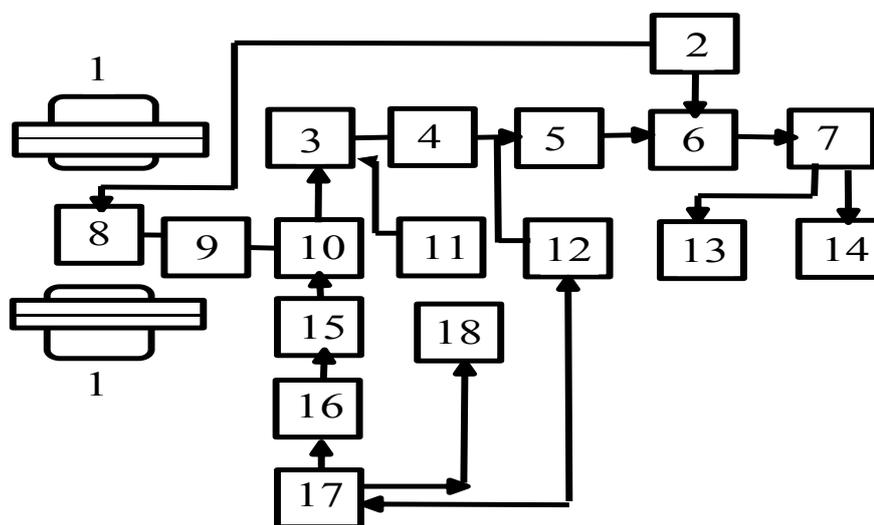


Рис. 4.29. Структурная схема радиоспектрометра ЭПР. Вариант с отражательным резонатором: 1 – магнит, 2 – модулятор, 3 – детекторная секция, 4 – предусилитель, 5 – резонансный усилитель, 6 – синхронный детектор, 7 – усилитель постоянного тока, 8 – резонатор с образцом, 9 – согласователь, 10 – циркулятор, 11 – фазовращатель, 12 – система автоподстройки частоты, 13 – осциллограф, 14 – самописец, 15 – аттенюатор, 16 – ферритовый вентиль, 17 – клистрон, 18 – ферритовый вентиль

ЭПР-спектрометры бывают двух видов – с непрерывным и импульсным действием на исследуемый объект. Работа первых заключается в фиксировании производной полосы резонансного поглощения и используется намного чаще. Данный факт определяется как технически подходящими приборами регистрации, так и высокой интенсивностью основных линий спектра.

Условия наблюдения ЭПР спектра обычно следующие: частота СВЧ излучения – константа, напряженность магнитного поля меняется. Интервал фиксирования ЭПР зависит от длины волны λ или частоты ν СВЧ излучения при определенной напряженности магнитного поля B_0 (табл. 4.7).

Таблица 4.7.

Магнитные характеристики для интервалов регистрации излучения

Интервал	λ , мм	ν , ГГц	B_0 , Тл
<i>L</i>	300	1	0,03
<i>S</i>	100	3	0,11
<i>C</i>	75	4	0,14
<i>X</i>	30	10	0,33
<i>P</i>	20	15	0,54
<i>K</i>	12,5	24	0,86
<i>Q</i>	8,5	35	1,25
<i>U</i>	6,0	50	1,80
<i>V</i>	4,6	65	2,30
<i>E</i>	4,0	75	2,70
<i>W</i>	3,1	95	3,40
<i>F</i>	2,7	110	3,90
<i>D</i>	2,2	140	4,90

Чаще всего исследования выполняют в *X*- и *Q*-интервалах. Данный факт связан с тем, что первоначально в процессе аппаратурного оформления ЭПР-спектроскопии использовались существующие приборы радиолокационной техники. При этом в качестве источника магнитного поля применяется электромагниты.

ЭПР-спектроскопия миллиметровой области имеет следующие положительные стороны:

- усиливается восприимчивость к вращению хаотичных объектов в магнитном поле;
- высокое разрешение по *g*-фактору, пропорциональное частоте ν или напряженности внешнего магнитного поля B_0 ;
- получение более правильных и исчерпывающих сведений об анализируемом объекте достигается за счет снижения кросс-релаксации парамагнитных центров вещества;
- вследствие наибольшей энергии СВЧ-квантов возникают условия, необходимые для испытаний образцов, обладающих высокорасщепленным спином в поле, отличном от нуля;
- повышается информативность метода;
- наблюдается простота регистрации спектров;

– усиление парамагнетиков происходит при наименьших величинах СВЧ поляризующего поля вследствие экспоненциальной зависимости количества возбужденных спинов от частоты.

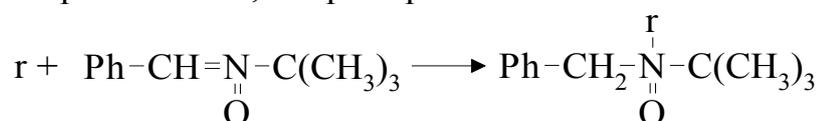
Применение ЭПР, особенно при высоких температурах, возможно только если концентрация радикалов не ниже пределов чувствительности спектрометра. Чувствительность современных спектрометров составляет $(5 - 10) \cdot 10^{10}$ радикалов в образце объемом $0,1 - 0,3 \text{ см}^3$ при ширине интегральной линии 1 Э. Обычно предел чувствительности лежит в диапазоне $(1 - 5) \cdot 10^{-9}$ моль/л [1].

Использование накопителей, ЭВМ и специальных методик значительно расширяет возможности метода. К числу специальных способов относятся:

Техника проточной струи. Идея состоит в том, что перед резонатором спектрометра ЭПР (или даже в самом резонаторе) смешиваются две струи жидкости, протекающие далее с большой скоростью через резонатор. Таким образом, удается поддерживать в резонаторе достаточно высокую концентрацию образующихся в ходе реакции радикальных короткоживущих продуктов в течение времени, достаточного для регистрации спектра.

Метод «спиновых меток» заключается в том, что к непарамагнитной молекуле прикрепляется ковалентной, гидрофобной или какой-либо иной связью стабильный радикал так, чтобы его свободная валентность осталась незатронутой. Особенно широко для этого используются азотнокислые радикалы $R_1-(R_2)N-O$ различного строения. В зависимости от природы связи метки с исходной молекулой, геометрии окружения и других причин группа $>NO$ может быть жестко закрепленной (тогда СТС будет анизотропной), движение этой группы может быть заторможенным или свободным. Характер движения отчетливо проявляется в форме спектра и служит важным источником информации об исходной молекуле.

Метод «спиновых ловушек» состоит в превращении активного короткоживущего радикала r или макрорадикала R в стабильный долгоживущий радикал путем его присоединения к акцептору. Наиболее удобны для этой цели нитроны, которые превращают активные радикалы в стабильные нитроксильные, например:



Последние имеют характерные спектры ЭПР. Таким способом удастся установить, образуются ли радикалы в исследуемых процессах и

насколько велика их концентрация. Применение третичного бутилнитрона особенно полезно, так как по спектру ЭПР его нитроксильного радикала можно идентифицировать химическую природу и иногда даже строение активного радикала r .

Новые перспективы в исследовании структуры радикалов, в том числе в полимерах, открывает ЭПР-спектроскопия высокого разрешения, преимуществами которой являются повышенная чувствительность, особенно при исследовании малых образцов. Сущность метода состоит в следующем: g -факторы большинства органических радикалов имеют значения вблизи $g_0 \approx 2,00$ и различаются между собой на малую величину порядка $10^{-3} \div 10^{-5}$. Расстояние между центрами спектров ЭПР таких радикалов $\Delta H = \Delta g H_0 / g_0$, и для обычных спектрометров ЭПР, работающих в X -диапазоне, (H_0 около 3 000 Э, длина волны высокочастотного поля 3 см) составляет 1 Э. Собственная ширина линий в спектрах не менее 3–10 Э, поэтому сигналы радикалов накладываются друг на друга и не разрешаются.

В приборах ЭПР высокого разрешения, работающих в W -диапазоне, применяется магнитное поле напряженностью до 50 000 Э (длина волны 2 мм), при этом $\Delta g H_0$ увеличивается в 15–17 раз и расстояние между сигналами возрастает до 10–20 Э, т.е. в спектре разрешаются индивидуальные линии каждого радикала. Увеличение разрешения g -фактора значительно повышает информативность спектров; в W -диапазоне хорошо разрешаются все компоненты анизотропии как g -фактора (g_{xx} , g_{yy} , g_{zz}), так и константы СТВ. Импульсные измерения осуществляются без мертвого времени, поэтому не требуется математическая реконструкция утерянной за мертвое время информации [1].

В 70-х годах 20-го века учеными Института химической физики Академии наук СССР совместно с сотрудниками группы ЭПР-исследований низкоразмерных соединений Отделения Института химической физики в Черноголовке (в настоящее время Институт проблем химической физики) Донецкого физико-технического института был сконструирован первый многофункциональный ЭПР спектрометр D -диапазона. Чуть позже, а именно в 90-х годах этого же столетия, известная немецкая фирма спектроскопической аппаратуры «Bruker» запустила в производство ЭПР-спектрометры W -диапазоны и осуществила выпуск небольшой их партии.

Спектры ЭПР в последнее время в специальных лабораториях снимают на спектрометрах РЭ1306 и ER200D («Bruker», Германия). Измеряемым параметром является величина градиента поглощения

радиоволнового излучения по напряженности налагаемого на систему магнитного поля с диапазоном 1 000–4 000 Э. В зависимости от характера решаемых задач спектры снимают либо при комнатной (295 К), либо температуре жидкого азота (77 К).

Данным способом можно не только установить существование или изменение парамагнитных ионов или свободных радикалов, а также дополнить сведения о структуре соединения, полученные другими методами анализа.

ЭПР-спектроскопия используется в различных областях химической науки, связанных с применением парамагнитных ионов или свободных радикалов, в частности, радиационная, катализ, фотохимия, исследование окислительно-восстановительных реакций, строения и реакционной способности органических свободных радикалов и ион-радикалов, полимерных систем с сопряженными связями. Методом ЭПР решается широкий круг структурно-динамических задач. Детальное исследование спектров ЭПР парамагнитных ионов d- и f-элементов позволяет определить валентное состояние иона, найти симметрию кристаллического поля, количественно изучать кинетику и термодинамику многоступенчатых процессов комплексообразования ионов. Динамические эффекты в спектрах ЭПР, проявляющиеся в специфическом уширении отдельных компонент СТС, обусловленном модуляцией величины СТВ за счет внутри- и межмолекулярных химических реакций, позволяют количественно исследовать их, например, электронный обмен между ион-радикалами и исходными молекулами типа $A^{-*} + A \leftrightarrow A + A^{-*}$, лигандный обмен типа $LR^* + L' \leftrightarrow L'R^* + L$, внутримолекулярные процессы вращения отдельных фрагментов в радикалах, конформационные вырожденные переходы, внутримолекулярные процессы перемещения атомов или групп атомов в радикалах и т. д. (Химическая энциклопедия).

Применение метода ЭПР. Обсуждение экспериментального спектра ЭПР в общем случае складывается из следующих стадий:

1) предположение о возможной структуре парамагнитной частицы, ответственной за спектр ЭПР;

2) построение спектра ЭПР, соответствующего предполагаемой частице; на этой стадии из постулированной структуры частицы, а также иногда из квантовомеханических расчетов должны быть сделаны предположения о числе взаимодействующих с неспаренным электроном парамагнитных ядер, о возможном числе групп эквивалентных ядер, об относительных величинах констант СТВ.

3) сравнение построенного спектра с экспериментальным.

Если удастся однозначно выбрать структуру парамагнитной частицы, из экспериментального спектра могут быть получены константы сверхтонкой структуры, возникающей вследствие взаимодействия магнитного момента неспаренного электрона с магнитными моментами ядер, которые охватываются орбиталью электрона.

Метод ЭПР служит для изучения окружения неспаренных электронов в парамагнитных веществах (его наибольшее применение связано с изучением органических свободных радикалов), особенно в твердой фазе. В этих условиях, когда скорость диффузии и химической реакции может быть пренебрежимо малой, удается стабилизировать на продолжительное время (минуты, часы) даже такие чрезвычайно реакционноспособные частицы, как атом водорода, радикалы CH_3 , C_2H_5 и др. Во многих случаях для эффективной стабилизации приходится понижать температуру до 77 К (жидкий азот) и даже до 4,2 К (жидкий гелий).

Анализ спектров ЭПР реальных систем часто осложняется из-за наложения спектров нескольких парамагнитных центров и отдельных линий спектра друг на друга, различной формы и ширины линии СТС. Для анализа сложных спектров используют специальные альбомы с теоретически рассчитанными спектрами, средства ЭВМ.

При использовании метода дифференциального насыщения можно различать химически тождественные радикалы с разным окружением, например одиночные радикалы и радикалы, расположенные группами; радикалы в аморфной и кристаллической фазе и т.д. Обычно в одиночных, изолированных радикалах времена релаксации длиннее, чем в радикалах, расположенных группами; в кристаллах длиннее, чем в аморфной фазе.

По спектрам ЭПР высокого разрешения удастся идентифицировать пероксидные радикалы одинакового химического строения, но различающиеся молекулярной подвижностью.

Основные направления анализа органических веществ методом ЭПР состоят в идентификации химической природы различных радикалов, образующихся при окислении, радиолизе, фотолизе, при механо-деструкции и всех прочих видах воздействия. Метод ЭПР позволяет наблюдать парамагнитные центры, возникающие под действием мощного источника излучения (γ -излучение, быстрые электроны, свет и т.д.) на образец, непосредственно находящийся в спектрометре.

При изучении механизма и кинетически закономерностей химических реакций, протекающих с участием свободных радикалов, основная роль принадлежит методу ЭПР прежде всего вследствие его

высокой чувствительности. Кроме того, непарамагнитные частицы «прозрачны» для метода ЭПР, благодаря чему облегчается расшифровка спектров.

Уже сама возможность обнаружения в реагирующей системе парамагнитных центров, например радикалов, являющихся промежуточными продуктами сложных химических процессов, часто позволяет высказать предположения о механизме этих процессов. Знание параметров спектров, в первую очередь СТС, делает принципиально возможной идентификацию парамагнитных центров, хотя практически эта задача остается весьма сложной и трудоемкой. Результаты наблюдений за изменением концентрации отдельных парамагнитных центров во времени представляют ценную информацию о кинетике процессов.

Широкие возможности для наблюдения активных радикалов, образующихся в радикальных жидкофазных реакциях, открывает метод спиновых ловушек. Кинетика накопления аддуктов и вид их спектров ЭПР позволяет определить скорости инициирования, константы скорости и направление присоединения иницирующих радикалов к мономерам. Метод спиновой ловушки может быть также использован для исследования механизма и кинетики элементарных актов реакции, реакций ингибирования.

При изучении химических реакций полезна вышеописанная техника проточной струи. Например, при проведении полимеризации используют две жидкости, одна из которых содержит мономер и инициатор (соли Ti^{3+} или Fe^{2+}), а другая – пероксид водорода. При их смешении происходит энергичная окислительно-восстановительная реакция и создаются высокие концентрации радикалов. Изменяя скорость струи, можно непосредственно наблюдать продукты реакции [1].

Вопросы для самопроверки

1. Взаимодействие вещества с потоками квантов и частиц.
2. Условия возникновения дискретных спектров.
3. Шкала электромагнитных волн.
4. Краткая характеристика основных спектральных методов в различных диапазонах.
5. Классификация спектральных методов: по способу наблюдения (поглощение, испускание, комбинационное рассеяние).
6. Систематизация способов по происхождению спектра (электронные, колебательные, вращательные и др.).

7. Группирование по спектральному диапазону (рентгеновские, ультрафиолетовые, видимые, инфракрасные, микроволновые, радиочастотные).

8. Краткие сведения теории групп. Операции и группы симметрии.

9. Квантово-механический подход к описанию колебательных частот и интенсивностей в колебательных спектрах многоатомных молекул.

10. Уровни энергии, их классификация, фундаментальные, обертоновые и составные частоты.

11. Правила отбора. Эффект Штарка для линейных молекул и молекул типа симметричного и асимметричного волчков.

12. Интенсивность полос колебательных спектров. Правила отбора в ИК-поглощении и в спектрах КР.

13. Классическая задача о колебаниях многоатомных молекул; частоты и формы нормальных колебаний молекул; силовые постоянные.

14. Естественные координаты.

15. Техника и методика ИК-спектроскопии и спектроскопии КР.

16. Абсорбционная спектроскопия в видимой и УФ-областях как метод исследования электронных спектров многоатомных молекул.

17. Классификация и отнесение электронных переходов. Концепция хромофоров и аукохромофоров.

18. Электронные спектры поглощения отдельных классов соединений.

19. Техника и методика эксперимента в электронной эмиссионной и абсорбционной спектроскопии.

20. Спектры люминесценции. Основные положения теории.

21. Выход и интенсивность люминесценции. Тушение люминесценции.

22. Техника измерения спектров люминесценции. Использование флуоресценции в аналитических целях.

23. Пламенная фотометрия. Использование пламенного фотометра для определения состава проб.

24. Информация о физических свойствах и структуре молекул, извлекаемая из экспериментальных спектров.

25. Электронный эмиссионный анализ. Измерение интенсивности линий, техника фотометрирования. Методы качественного, полуколичественного и количественного анализа.

26. Основной закон фотометрии. Объективные и субъективные ошибки фотометрии.

27. Методы фотометрического анализа. Техника и методика эксперимента.

28. Рассеяние и поглощение света растворами, содержащими взвешенные частицы. Техника и методика эксперимента.

29. Плоская и эллиптическая поляризация света. Вращение плоскости поляризации.

30. Уравнение поглощения света. Коэффициент экстинкции и молярного поглощения.

31. Зависимость оптического кругового дихроизма от длины волны.

32. Методы ионизации: электронный удар, фотоионизация, химическая ионизация и другие.

33. Типы ионов в масс-спектрах: молекулярные, осколочные, метастабильные, перегруппировочные, многозарядные и отрицательные.

34. Применение масс-спектрометрии. Идентификация веществ.

35. Эффект Мессбауэра. Энергии квантов.

36. Основные параметры экспериментальных γ -испускаемых и поглощаемых спектров: изомерный (химический) сдвиг, квадрупольное расщепление и магнитное сверхтонкое расщепление.

37. Условия резонанса. Способы достижения условий резонанса.

38. Спин-спиновое расщепление в спектрах ЯМР, число компонент мультиплетов, распределение интенсивностей.

39. Анализ спектров ЯМР первого порядка. ЯМР спектры газов, жидкостей (растворов) и твердых тел. Применение ЯМР-спектроскопии для установления структуры молекул.

40. Физические основы спектроскопии ЭПР и ЯР. Применение ЭПР в аналитических целях.

5. Рентгеновские методы анализа

5.1. Общие положения. Классификация и виды исследований

В методах исследования состава и структуры химического вещества значительное место занимают способы анализа, использующие излучение, открытое немецким физиком В.К. Рентгеном в 1895 году и названное в его честь рентгеновским [1, 3, 4, 10, 13, 15, 17].

Ученые долгое время не могли прийти к одному мнению, что же представляют собой рентгеновские лучи. Это поток частиц или электромагнитная волна. В то время нельзя было получить доказательства с помощью дифракции или интерференции. Данный факт был связан с тем, что показатель преломления всех веществ для рентгеновского излучения

(РИ) практически равен 1 (так для большинства металлов он отличается от единицы на величину равную 10^{-6}).

Но нет ничего невозможного. И вот Лауэ проводит опыт, который ставит все на свои места. Эксперимент заключался в следующем: ученый облучал кристалл медного купороса $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ пучком «белого» полихроматического РИ. За кристаллом на пути лучей исследователь поместил фотопластинку, на которой и увидел отражение лучей. Однако сам ученый не смог объяснить увиденную им картину. Эту задачу решили намного позже английские ученые отец и сын Виллиам Генри Брэгг (1862 – 1942) и Виллиам Лоренс Брэгг (1890 – 1972). Они повторили опыт Лауэ, но при этом в качестве образцов взяли высокосимметричные кристаллы минералов цинковой обманки (ZnS) и каменной соли (NaCl). Используя более совершенное оборудование для исследования полученных картин, они установили, что симметрии исследуемого кристалла и рентгенограммы одинаковы. После этого эксперимента Виллиам Генри Брэгг и Ю.В. Вульф (профессор Московского университета) независимо друг от друга дали объяснение явлению дифракции РИ при его прохождении через кристаллические вещества и вывели формулу, которая стала основой закона Вульфа-Брэгга.

Возникновение и природа рентгеновских лучей. Как уже было указано в п. 4.2, рентгеновские лучи – это электромагнитное излучение с длиной волны λ , равной $10^{-9} - 10^{-7}$ см; $10^{-3} - 10^{-1}$ Å; 1–100 нм. РИ возникает за счет квантовых переходов внутренних электронов атомных остовов. Это становится возможным при облучении вещества потоком электронов высокой энергии или жесткими рентгеновскими лучами. При этом происходит вырывание электронов с внутренних электронных уровней. На освободившиеся орбитали перемещаются электроны с более далеких от ядра слоев. Это и сопровождается выделением квантов РИ (рис. 5.1).

Полученное излучение состоит из непрерывного спектра, т.е. происходит в широком диапазоне длин волн, и наложенного на него линейного спектра. Последний представляет собой набор очень узких (по волновому диапазону) линий с высокой интенсивностью.

Подобно световому излучению непрерывный спектр рентгеновских квантов также называют белым. Линейный спектр – аналог монохроматического излучения – получил название характеристического, поскольку длина волны его компонент (линий) определяется материалом анода.

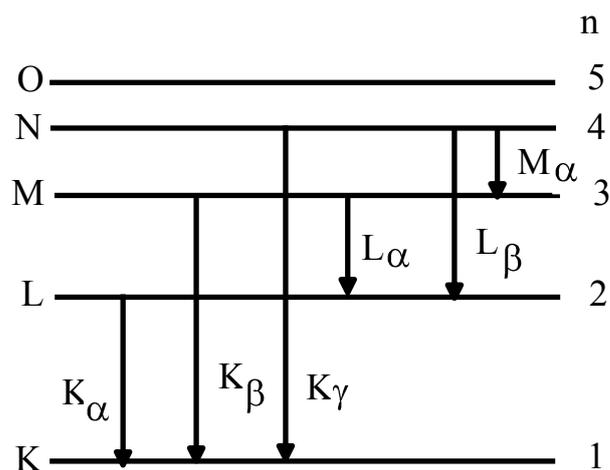


Рис. 5.1. Схема возникновения рентгеновских спектров: n – главное квантовое число; K, L, M, N, O – энергетические уровни

Таким образом, рентгеновское излучение бывает двух видов: белое (тормозное или сплошное) и характеристическое.

Следует отметить, что проникающая способность рентгеновского излучения возрастает с уменьшением длины волны. Для описания глубины проникновения рентгеновских лучей используют понятие толщины полупоглощающего слоя, которое представляет собой размер пласта материала, при прохождении через который интенсивность пучка рентгеновского излучения уменьшается в два раза ($I = 0,5 \cdot I_0$).

Сплошной спектр рентгеновского излучения. Источником рентгеновских лучей является рентгеновская трубка (рис. 5.2). Излучение в ней возникает в результате взаимодействия быстро летящих электронов 3 с атомами анода 2, установленного на пути электронов. В баллоне трубки создается высокий вакуум (10^{-5} – 10^{-6} мм. рт. ст.), обеспечивающий свободное движение электронов от катода 1 к аноду, а также предотвращающий возникновение газового разряда. Катод обычно представляет собой вольфрамовую спираль, которую для повышения эмиссионных характеристик часто покрывают торием. Анод производят из исследуемого вещества, или на платиновый анод наносят какое-нибудь соединение анализируемого металла. Возникающее в аноде РИ направляют через кристалл, выполняющий роль дифракционной решетки, на фотопластинку. После проявления на ней выступают линии спектра. В настоящее время спектр получают при возбуждении вещества жесткими рентгеновскими лучами.

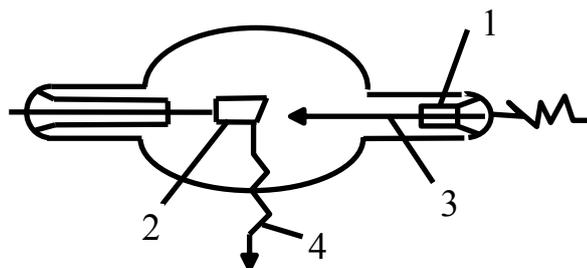


Рис. 5.2. Схема рентгеновской трубки: 1 – катод, 2 – анод, 3 – поток электронов, 4 – рентгеновское излучение

При торможении в теле анода 2 электрон 3 испускает квант энергии $h\nu$. Если вся энергия идет на образование кванта, то $h\nu = eV$, где V – разность потенциалов между электродами рентгеновской трубки (кВ). Для данной разности квант имеет максимальную частоту $\nu_0 = eV/h$ или минимальную длину волны $\lambda_0 = hc/eV = 12,35/V$ (Å) т.е. минимальная длина волны рентгеновского излучения зависит только от ускоряющего напряжения. В реальных условиях тормозящиеся электроны теряют различную часть своей энергии от 0 до eV и испускают кванты, дающие в совокупности непрерывное по длине волны рентгеновское излучение, которое называют тормозным, сплошным или белым.

Интенсивность непрерывного спектра излучения зависит от ряда факторов: напряжения на рентгеновской трубке, анодного тока, атомного номера материала анода и угла ϕ , образуемого рентгеновским лучом с пучком бомбардирующих анод электронов.

Кривая распределения интенсивности тормозного излучения по длине волны имеет максимум при $\lambda_m = 1,5 \cdot \lambda_0$. С увеличением разности потенциалов между электродами интенсивность тормозного излучения растет, а максимум спектральной кривой и ее коротковолновая граница смещаются в сторону малых длин волн. В рентгеновской дифракции верхний предел рабочих напряжений составляет обычно 60 кВ, что соответствует минимальной длине волны 0,2 Å.

При увеличении тока, протекающего через трубку, пропорционально увеличивается и интенсивность излучения. Коротковолновая граница и длина волны, отвечающая максимуму интенсивности, остаются при этом неизменными. Интенсивность излучения, отвечающая определенной длине волны, растет пропорционально атомному номеру анода, т.е. для получения наибольшей интенсивности сплошного рентгеновского излучения следует применять аноды из материалов с большим атомным номером, так как РИ определяется строением атома. Эта связь описывается

законом Мозли, который показывает, что корни квадратные из обратных значений длин волн линейно зависят от порядковых номеров элементов или заряда ядер $\sqrt{1/\lambda} = a(Z - b)$, где Z – заряд ядра, a и b – константы, одинаковые для подобных линий одного уровня РИ (например, K_α , L_α , M_α). Открытие данного закона подтвердило, что любой атом имеет слоистую структуру, также дало возможность экспериментально установить порядковый номер элемента, что показало правильность нахождения их в периодической системе. Он также позволил рассчитать рентгеновские спектры еще неизвестных на тот момент гомоядерных веществ, а именно, гафния и рения.

Характеристическое рентгеновское излучение возникает при столкновении летящих электронов с веществом, а именно при выбивании ими электронов с внутренних оболочек атомов вещества. При некотором определенном для данного материала анода ускоряющем напряжении на фоне непрерывного спектра возникает линейчатый, имеющий наибольшую интенсивность. При этом напряжении энергия летящего электрона достаточна, чтобы выбить электрон с одной из внутренних оболочек атома. Такой атом будет находиться в возбужденном состоянии. Чтобы вернуться в стабильное состояние, электрон с более высокой орбиты перейдет на освободившуюся, выделяя при этом избыток энергии в виде квантов РИ (рис. 5.1). Поскольку энергетические состояния атома, согласно теории Бора, дискретны, то и спектр излучения, возникающий при переходах атомов из одного состояния в другое, имеет дискретный, линейчатый характер. Длины волн характеристического спектра зависят исключительно от материала анода (закон Мозли). Если заполнение электронной вакансии на K -оболочке совершается с L -оболочки, то происходит понижение энергии возбужденного атома до уровня L и одновременное испускание излучения K_α . Последнее имеет две спектральных линии – $K_{\alpha 1}$ и $K_{\alpha 2}$ -излучение, т.к. в L -оболочке имеется два подуровня. Переход электронов с подуровней M -оболочки понижает энергию атома до уровня M и вызывает появление K_β -излучения, также состоящего из нескольких спектральных линий. Если электроны выбиваются с более далеких от ядра оболочек, то возникает более длинноволновое излучение, в том числе и видимый свет. Спектры характеристического (или эмиссионного) излучения различных химических элементов одинаковы по своему строению. В практике рентгеноструктурного анализа наиболее часто используется K -серия (рис. 5.1). Она состоит из четырех спектральных линий: $\alpha 1$, $\alpha 2$, $\beta 1$, $\beta 2$. Длины

волн этих линий располагаются в последовательности $\lambda_{\alpha 2} > \lambda_{\alpha 1} > \lambda_{\beta 1} > \lambda_{\beta 2}$. Отношение интенсивностей линий $K_{\alpha 1}/K_{\alpha 2} = 2/1$ и не зависит от порядкового номера материала мишени. Отношение интенсивностей $K_{\alpha 1}/K_{\beta}$ определяется положением элемента в Периодической системе. Примерно можно считать, что $I_{\alpha 1} : I_{\alpha 2} : I_{\beta 1} : I_{\beta 2} = 100 : 50 : 20 : 4$.

Серии *L* и *M* содержат каждая большое количество линий, однако, практически все они рассеиваются и поглощаются в рентгеновской трубке и воздухе. Использование этих линий возможно лишь при применении анода, изготовленного из материала с большим порядковым номером (например, вольфрама).

Методы исследований, применяющие рентгеновское излучение в качестве сигнала, делятся на два вида. Это рентгеновская спектроскопия или рентгенофлуоресцентный анализ и рентгенографический анализ.

5.2. Рентгеновская спектроскопия

Рентгеновский спектральный анализ (РСА) основан на том, что электронный пучок, попадающий на поверхность твердого тела при определенных условиях, возбуждает рентгеновское излучение химических элементов, входящих в образец. Это рентгеновское излучение анализируется рентгеновским спектрометром и таким образом позволяет идентифицировать химические элементы и определять качественный и количественный химический состав материала.

Рентгеноспектральный анализ позволяет определять эффективные заряды ядер, а тем самым и тип химической связи в соединениях. Исследование осуществляют следующим образом. Сравнивают расположений линий рентгеновских спектров свободных атомов и содержащих их соединений. Если атомный остов в соединении имеет соответствующий эффективный заряд δ , то линии спектра оказываются смещенными по сравнению со спектрами несвязанного атомарного вещества. По величине смещения спектральных линий соответствующими методами расчета определяют δ . Значения эффективных зарядов, полученные различными методами, расходятся. Однако имеющиеся величины δ указывают на то, что атомные остовы в соединениях не имеют высоких зарядов и чисто ионных соединений не существует.

В приборе для микрорентгеноспектрального анализа, который обычно совмещается с электронным микроскопом, проводится микроисследование поверхности шлифа, затем на выбранный участок фокусируется электронный пучок и возникающее рентгеновское излучение

анализируется с помощью рентгеновского спектрометра. Размер анализируемой области очень мал, диаметр пучка составляет десятые доли микрометра.

В частности, для перлитной структуры стали данным методом был проведен отдельно анализ состава ферритных и цементитных пластин. Результат был следующим. Феррит представляет собой практически чистое железо, а цементит является продуктом взаимодействия железа с углеродом.

При рентгеноспектральном анализе пучок электронов перемещается по поверхности образца, поэтому получают распределение этого химического элемента вдоль заданной траектории, например, расположение углерода в перлитных пластинах.

Разновидностью рентгеноспектрального метода исследования является рентгенофлуоресцентный анализ (РФА). Это один из современных спектроскопических способов исследования вещества с целью получения его элементного состава. Метод РФА основан на сборе и последующем анализе спектра, полученного путём воздействия на исследуемый материал рентгеновским излучением. При облучении атом переходит в возбуждённое состояние, сопровождающееся перемещением электронов на более высокие квантовые уровни. В возбуждённом состоянии атом пребывает крайне малое время, порядка одной микросекунды, после чего возвращается в спокойное положение (основное состояние). При этом электроны с внешних оболочек либо заполняют образовавшиеся вакантные места, а излишек энергии испускается в виде фотона, либо энергия передается другому электрону из внешних оболочек (оже-электрон). При этом каждый атом испускает фотоэлектрон с энергией строго определённого значения, например железо при облучении рентгеновскими лучами испускает фотоны $K = 6,4$ кэВ. Далее соответственно по энергии и количеству квантов судят о строении вещества.

В рентгенофлуоресцентной спектрометрии имеются возможности провести детальное сравнение образцов не только по характеристическим спектрам элементов, но и по интенсивности фонового (тормозного) излучения и по форме полос Комптоновского рассеяния. Это приобретает особый смысл в случае, когда химический состав двух проб одинаков по результатам количественного анализа, но пробы отличаются другими свойствами, такими как зернистость, размер кристаллитов, шероховатость поверхности, пористость, влажность, присутствие кристаллизационной воды, качество полировки, толщина напыления и пр. Идентификация

выполняется на основании детального сопоставления спектров. При этом нет необходимости знать химический состав пробы. Любое отличие сравниваемых спектров неопровержимо свидетельствует об отличии исследуемого образца от эталона.

Данный вид анализа проводится при необходимости отождествления состава и некоторых физических свойств двух образцов, один из которых является эталонным. Такой вид анализа важен при поиске любых отличий в составе двух образцов. Область применения: определение тяжелых металлов в почвах, осадках, воде, аэрозолях, качественный и количественный анализ почв, минералов, горных пород, контроль качества сырья, производственного процесса и готовой продукции, анализ свинцовых красок, измерение концентраций ценных металлов, определение загрязнений нефти и топлива, определение токсичных металлов в пищевых ингредиентах, анализ микроэлементов в почвах и сельскохозяйственных продуктах, элементный анализ, датирование археологических находок, изучение картин, скульптур, для проведения анализа и экспертиз.

Как уже было показано выше, источником возбуждения РИ служат в основном рентгеновские трубки (рис. 5.2). Однако могут использоваться и радиоактивные источники. Их применяют в более светосильных бескристалльных приборах. Это в основном источники на основе β -излучения с изотопом водорода (тритием) и циркониевой мишенью или γ -излучения с изотопом туллия ^{170}Tm и сменными мишенями. Приемниками излучения (детекторами) служат газоразрядные (Гейгера-Мюллера), пропорциональные, сцинтилляционные счетчики или специальная фотографическая эмульсия, нанесенная на пленку [4, 13].

Пропорциональные счетчики работают в области полной пропорциональности и в условиях газового усиления. Прибор представляет собой корпус из дуралюмина, являющийся катодом. Анод выполнен в виде тонкой вольфрамовой нити, на которую подается потенциал примерно равный 2 кВ. При работе счетчик наполняют аргонометановой смесью. Окна для впуска и выпуска излучения находятся на боковой поверхности катода. При попадании в счетчик кванта ионизирующего излучения на электродах возникает импульс пропорциональный энергии этого кванта. Применяя дискриминаторы, выделяют импульсы, отвечающие квантам с определенной энергией, например, линии K_{α} рентгеновского излучения. Чувствительность пропорциональных счетчиков очень высока, так с помощью их можно

зарегистрировать характеристическое излучение легких элементов, начиная с бериллия.

Счетчики Гейгера-Мюллера работают в области равных импульсов (области Гейгера). В стеклянной колбе, наполненной газом, под давлением 10–20 мм рт. ст., имеются два электрода: металлический цилиндр – катод и по его оси металлическая нить – анод. Источник высокого напряжения создает постоянное электрическое поле между нитью и цилиндром. Счетчик подключен к измерительной схеме. При определенном напряжении между электродами амплитуда импульсов ионизационного тока достигает постоянного значения и не зависит от типа ионизирующих частиц. Этот режим работы называют областью равных импульсов. При попадании в счетчик кванта излучения возникает электронная лавина, приводящая к возникновению импульса ионизационного тока. Эффективность счетчиков Гейгера определяется отношением числа сосчитанных квантов к числу квантов, прошедших через счетчик. В качестве газа-наполнителя обычно применяют сильнопоглощающие благородные газы – аргон, криптон, ксенон.

Наиболее распространенными и совершенными приборами являются *сцинтилляционные счетчики*. Они состоят из прозрачного люминесцирующего кристалла (сцинтиллятора) и фотоэлектронного умножителя (ФЭУ). В качестве сцинтилляторов используют монокристаллы иодидов натрия или NaI или калия KI с небольшой примесью таллия или нафталина. Квант рентгеновского излучения, попадая в кристалл, вырывает фотоэлектрон, который, двигаясь по кристаллу, ионизирует на своем пути атомы, теряя при этом скорость. Возбужденные атомы высвечиваются, испуская кванты видимого или ультрафиолетового излучения. На один квант излучения возникает вспышка в несколько сот фотонов. Вспышка, попадая на катод фотоумножителя, вырывает из него фотоэлектроны, которые затем размножаются в ФЭУ и вызывают на выходе импульс тока, который создает на нагрузочном сопротивлении импульс напряжения. Особенностью сцинтилляционных счетчиков является пропорциональная зависимость между энергией частицы и амплитудой импульса напряжения на выходе счетчика, т.е. используя амплитудные анализаторы можно выделять импульсы, отвечающие квантам определенной энергии, а именно измерять интенсивность излучения, отвечающего определенной длине волны.

Для регистрации спектров используют дифракционные спектрометры. Существует несколько типов приборов. Это спектрометры с

одним плоским кристаллом, с несколькими плоскими кристаллами-анализаторами, с вогнутым кристаллом.

Практика рентгеноспектрального анализа включает: расшифровку спектра с использованием специальных таблиц, стандартов длин волн [13]. Порядок заключается в следующем. Первоначально измеряют длину волны. Далее по полученной величине λ находят самую линию в спектре. Затем отождествляют неизвестные линии. При расшифровке спектра учитывают интенсивность той или иной линии. Различают абсолютную и относительную интенсивность [13]. Последнюю определяют способом мониторинга, методом парного канала и измерением отношений яркостей аналитической линии и соседнего участка спектра (фона), выделяемых близким щелями.

По интенсивности линий проводят определение концентрации того или иного атомного остова. При этом осуществляют полуколичественный и количественный анализ. Последний выполняют с применением различных методик. Это методы внешнего и внутреннего стандартов, определение концентрации методом добавок, способы с применением калибровочных графиков и без них [13].

Например, количественный состав металлов в металлогексацианоферратных желатин-иммобилизованных матрицах вычисляли на основании результатов рентгенофлуоресцентного анализа, который выполняли на спектрометре VRA 20L. Исследования проводили методом внешнего стандарта в следующем режиме: рентгеновская трубка с вольфрамовым анодом; напряжение питания трубки 35 кВ, ток 25 мА; кристалл-анализатор – LiF-200; режим «дискриминатор», уровень 0,5 В; время релаксации $\tau = 1$ с; чувствительность прибора $3 \cdot 10^4$ имп/с; скорость сканирования $V_{СК} = 1$; автоматическая запись спектра на бумаге, скорость подачи ленты $V = 1$ мин./см. Измеряемой величиной в данном случае являлась интенсивность флуоресценции образцов. Точность измерения данного параметра составляла $\pm 3-5$ % (отн).

Второй разновидностью рентгеновской спектроскопии является микрорентгеноспектральный анализ. Его отличие заключается в использовании приборов, называемых микроанализаторами [4].

В электронно-зондовом микроанализаторе рентгеновское излучение в исследуемом образце возбуждают пучком электронов. Для идентификации элементов и определения их концентрации измеряют длину волны и интенсивность соответствующих линий рентгеновского спектра. Основное достоинство метода – возможность локального

определения химического состава вещества – реализуется благодаря использованию электронного пучка, сфокусированного в узкий зонд.

При проведении исследований возможно качественное и количественное определение состава образцов. Для качественного исследования (т.е. идентификации элементов, входящих в состав образца) регистрируют линии анализируемых элементов. Для количественного анализа необходимо измерение и сопоставление интенсивностей рентгеновских линий, испускаемых образцом и эталоном известного состава.

Электроны с энергией от 10 до 30 кэВ проникают в образец на глубину порядка 1 мкм и могут отклоняться от первоначального направления на такое же расстояние. Этим определяется наименьший анализируемый объем образца.

При бомбардировке мишени электронами происходит возникновение характеристического и сплошного (тормозного) рентгеновских спектров.

Для ионизации внутренних оболочек в рентгеновском микроанализе используют пучок электронов с соответствующей кинетической энергией. Ионизация наиболее глубокой оболочки атома (К-оболочки) сопровождается излучением, называемым К-эмиссией, как уже было указано выше.

Выход флуоресценции. Атом с вакансией во внутренней оболочке может выйти из возбужденного состояния не только посредством испускания рентгеновского фотона, но также и безрадиационным путем. В этом случае энергия, освобождаемая в результате перехода, сообщается одному из внешних электронов, который выбрасывается за пределы атома. Выход флуоресценции ω равен вероятности радиационного перехода, т.е. доле общего числа ионизаций данной оболочки, сопровождающихся эмиссией рентгеновского излучения. Для К-оболочки он возрастает с увеличением Z , изменяясь от 0,02 у Na ($Z = 11$) до 0,45 у Zn ($Z = 30$).

Устройство и принцип действия микроанализатора. Система формирования электронного зонда. Стандартный источник электронов – электронная пушка с вольфрамовой нитью V-образной формы, нагреваемой током до 2700 К для получения интенсивной термоэлектронной эмиссии. К нити прикладывают отрицательный потенциал (10–30 кВ). Ускоренные полем электроны проходят через отверстие в заземленной анодной пластине. С помощью электромагнитных линз электронный пучок фокусируют в узкий зонд на поверхности исследуемого образца. Весь путь от нити накала до образца электроны

проходят в высоком вакууме, необходимом для недопущения рассеяния электронов пучка и окисления вольфрамовой нити.

Эффективный диаметр источника электронов составляет около 100 мкм. Электронно-оптическая система формирует уменьшенное изображение источника на поверхности образца. Уменьшения в несколько сотен раз достигают двухлинзовой системой.

Рентгеновские спектрометры. В электронно-зондовом микроанализе спектральный состав рентгеновского излучения обычно анализируют «брэгговским» спектрометром с кристаллом, который используется в качестве монохроматора, выделяющего одновременно одну длину волны в спектре. В большинстве приборов имеются два или три спектрометра, которыми можно регистрировать одновременно соответствующее число элементов. Все детали спектрометров размещены в вакууме, чтобы избежать поглощения рентгеновских лучей в воздухе. С каждым спектрометром связан канал регистрации, обеспечивающий усиление и счет импульсов, снимаемых с детектора квантов.

Сканирование. Система сканирования зонда по образцу (подобная таковой луча по экрану телевизионной трубки) с модуляцией яркости пучка в электронно-лучевой трубке сигналом с выхода рентгеновского спектрометра обеспечивает получение картины распределения элемента на экране трубки. Электронный зонд отклоняют электромагнитными катушками, питаемыми от генератора пилообразных колебаний, который вырабатывает также синхронный сигнал, поступающий на электронно-лучевую трубку.

Изображение в рентгеновских лучах получают, модулируя яркость пятна на экране электронно-лучевой трубки сигналом, снимаемым с выхода спектрометра, который настроен на характеристическую линию анализируемого элемента. Для этой цели обычно используют импульсы с выхода дискриминатора или амплитудного анализатора. Каждый из импульсов возникает в момент попадания в детектор одного рентгеновского фотона. Участкам образца с высоким содержанием элемента соответствует высокая яркость изображения [4].

Другой способ формирования рентгеновского изображения состоит в использовании сигнала с выхода измерителя скорости счета, который пропорционален средней скорости счета импульсов. После обработки этот сигнал используют для получения изображения того или иного вида. Можно, например, установить порог срабатывания схемы таким, что будут «отрезаны» импульсы, соответствующие фону в областях с нулевой или низкой концентрацией элемента.

Этот метод применяют для получения картины, в которой видны лишь участки образца, соответствующие определенному интервалу концентраций. С этой целью устанавливают верхний и нижний пороги, подавая сигнал вне пределов области, ограниченной этими порогами. Дальнейшим развитием способа является принцип получения «контурных карт», содержащих большое число концентрационных зон.

Этим методом можно также получить кривую распределения выбранного элемента вдоль определенного направления.

Если яркость трубки модулировать сигналом с детектора электронов, то полученная картина будет содержать меньше шумов, чем изображение в рентгеновских лучах, однако заключающаяся в ней информация будет в большей степени характеризовать рельеф, нежели состав образца.

В некоторых случаях полезно перемещать зонд вдоль одного из направлений на образце. При достаточно медленном сканировании можно получить на экране трубки кривую распределения элемента в выбранном направлении [4].

Вакуумная система. В электронно-зондовом микроанализе применяют стандартную технику получения высокого вакуума. Для предварительной откачки используется ротационный механический насос. Связанный с ним паромасляный диффузионный насос обеспечивает достижение рабочего давления порядка 10^{-4} мм рт. ст. или выше, хотя на практике из-за большого числа уплотнений в системе часто работают и при худшем вакууме.

Точка образца, бомбардируемая электронным пучком, загрязняется углеродом – продуктом разложения углеводородов, главным источником которых в объеме прибора являются пары масла из диффузионного насоса.

Скорость образования углеродной пленки можно значительно уменьшить, если вместо паромасляных насосов использовать, к примеру, турбомолекулярный насос с быстро вращающимися лопатками. В этом случае необходимы специальные меры против вибрации. Однако более высокая стоимость этой системы и необходимость борьбы с вибрацией являются ее недостатками.

Подготовка образцов. Поверхность образца должна быть достаточно плоской и гладкой, особенно при количественном анализе. Невыполнение этого условия может привести к заметным ошибкам в определении концентрации. Перед установкой в микроанализатор образцы (металлы, керамические материалы или минералы) полируют, пользуясь обычной методикой, которая применяется при подготовке шлифов для наблюдения в оптическом микроскопе. Можно анализировать образцы и без

предварительной полировки (например, биологические объекты), но точность анализа в этом случае заметно снижается [4].

Основными областями производства, применяющими микрорентгеновский спектральный анализ, являются металлургия и металловедение. Данным методом было исследовано распределение железа в рудах, селективное окисление в окалине, сегрегации хрома и никеля в стали; идентификация сульфидов в поверхностной «корке» литейного чугуна и карбидов в высоколегированных сталях, изучение фазового равновесия в системе железо – хром и диффузии в системе железо – медь.

Знание диаграмм состояния (равновесия) фаз необходимо для понимания особенностей микроструктуры сплавов и способов воздействия на нее, так как от микроструктуры существенно зависят механические свойства сплавов. Методом электронно-зондового микроанализа определяют равновесный состав фаз, анализируя фазы, сосуществующие на границах раздела, где равновесие обычно достигается. В этом состоит очевидное преимущество исследований, проводимых микрозондом, по сравнению с методами, требующими использования образцов в равновесном состоянии. Это преимущество особенно существенно в области низких температур, где все реакции протекают с достаточно малой скоростью. Для построения фазовых полей диаграмм состояния обычно используют метод диффузионных слоев [4].

Интерметаллические соединения характерны для многих систем. Им обычно отвечает формула идеально стехиометрического состава типа A_xB_y , где x и y – целые числа, но часто имеется некоторый конечный интервал концентраций.

На кривых распределения элементов в диффузионном слое интерметаллическим соединениям соответствуют «плато». Строго стехиометрическому составу отвечает совершенно горизонтальное плато, тогда как наклон концентрационной кривой указывает на существование некоторого диапазона возможных концентраций. Установлено, что в системе уран – медь фаза, отвечающая формуле UCu_5 в диффузионной зоне при нормальных условиях, фактически соответствует интервалу концентраций от $UCu_{4,7}$ до $UCu_{5,25}$, однако при некоторой деформации наблюдается соответствие обычному стехиометрическому составу.

Выделения второй фазы оказывают большое влияние на механические свойства металлов, обуславливая малую подвижность дислокаций. Электронно-зондовый микроанализ является эффективным

методом изучения влияния добавок всевозможных элементов, вводимых в различных количествах с целью получения требуемых свойств.

Исследовались карбиды и нитриды в сталях, содержащих Ti и Zr. В низколегированных сталях включения представляют собой практически чистый нитрид титана, тогда как среднеуглеродистая сталь содержит карбонитрид титана. В нержавеющей стали типа X18H8 были обнаружены карбид титана, содержащий молибден, который присутствует в хромо-молибденовых литейных сталях, а также выделения, состоящие из нитридных ядер, окруженных карбидом. Подобные же выделения наряду с нитридом и карбидом циркония присутствуют в малоуглеродистых сталях, содержащих цирконий.

Присутствие неметаллических включений в сталях нежелательно, поэтому они являются объектом многочисленных исследований с использованием электронного микроскопа. Были идентифицированы и проанализированы неметаллические включения на поверхности листа, вырезанного из центральной части массивного стального слитка весом *зонда*. Хотя основным достоинством метода электронно-зондового микроанализа является его высокая локальность, иногда полезно расфокусировать пучок, чтобы получить сведения о среднем содержании элементов на достаточно большой площади объекта. Спектрометр весьма чувствителен к смещению источника, поэтому при работе с ним диаметр анализируемой площади не превышает примерно 100 мкм.

Преимущество рассмотренного метода по сравнению с обычным рентгенофлуоресцентным анализом состоит в том, что он требует меньших количеств исследуемого вещества. Кроме того, весьма выгодно проводить на одной и той же установке и определение среднего состава, и локальный анализ образцов [4].

5.3. Рентгенографический анализ

Рентгенографический метод является способом, в котором используется явление дифракции и интерференции РИ. При этом рентгеновские лучи по величине длины волны соизмеримы с расстояниями между атомами, ионами и молекулами в кристаллических веществах. Поэтому при прохождении через такое вещество лучи дифрагируют. Формирующаяся при этом дифракционная картина полностью соответствует структуре анализируемого кристаллического объекта. Рентгеновское излучение применяют для исследования строения кристаллических веществ.

Рентгеновские лучи (РЛ), как показано выше, можно получать и регистрировать несколькими способами. Это ионизационный, фотографический, электрофотографический и люминесцентный. Прием лучей осуществляется с помощью фотопленки или ионизационных либо сцинтилляционных счетчиков рентгеновских квантов. Два последних способа чаще всего применяются в дефектоскопии, в том числе рентгеновской. Помимо различных счетчиков используют ионизационные камеры, а также полупроводниковые счетчики.

Ионизационные камеры работают в режиме насыщения. Ток насыщения зависит от формы электродов расстояния между ними и определяется числом ионов образовавшихся в единицу времени. Таким образом, измеряя величину ионизационного тока, можно определить интенсивность рентгеновского излучения. Камера имеет три изолированных от корпуса электрода, выполненных в виде стержней. Один из них измерительный (А) и два защитных (В). Измерительный электрод выполняет роль конденсатора и соединен с измерительным устройством. Защитные электроды обеспечивают равномерность электрического поля и исключают краевой эффект на границах измерительного электрода. Измеряемый пучок проходит через щель F_1 и направляется вдоль оси камеры. Измерительный электрод и корпус камеры как раз и являются тем конденсатором, о котором говорилось чуть ранее. В измерительном электроде возникает ионизационный ток, величина которого пропорциональна интенсивности излучения. Корпус обычно изготавливается из латуни и покрывается снаружи свинцом для защиты от фонового излучения.

Полупроводниковые счетчики являются аналогами пропорциональных счетчиков, также как полупроводниковый транзистор – аналогом лампы – триода. Роль носителей заряда выполняют электроны и дырки, образующиеся при попадании кванта излучения в p - n -переход счетчика. Амплитудное разрешение таких счетчиков примерно в 5 раз лучше, чем у пропорциональных. Счетчики компактны, нечувствительны к магнитному полю. К недостаткам счетчиков относится изменение характеристик при накоплении большой дозы излучения и необходимость эксплуатации при пониженной температуре.

Наиболее точным и широкоиспользуемым является ионизационный метод регистрации. Он основан на ионизации молекул газа при прохождении рентгеновских лучей через него и дает возможность определять интенсивность излучения на достаточно малой площади, которая образована измерительными щелями. Его применяют не только в

РГА, но и в рентгеновской дефектоскопии. Регистрация осуществляется счетчиками. Этот способ имеет наибольшую точность установления параметров, в том числе интенсивности излучения.

Провести исследование можно, используя различные способы съемки рентгенограммы. Это применение излучения из набора разных длин волн с белым рентгеновским светом (метод Лауэ), использование анализируемого объекта в виде порошкообразного мелкодисперсного кристаллического состояния (метод Дебая или порошка), вращение исследуемого монокристалла при осуществлении анализа и его разновидности – качание и рентгеногонометрия.

Первый способ чаще всего и называют рентгеноструктурным анализом. Он служит для исследования только монокристаллических образцов анализируемых веществ. Данный факт является его ограниченным применением, так как получить монокристаллы соединений не всегда возможно.

Второй разновидностью РГА является метод «порошка». Его достоинство – это исследование мелкокристаллических (тонкодисперсных) порошкообразных соединений. Таких химических соединений большинство. Поэтому данный способ применяется весьма широко.

Во всех случаях последовательность операций исследования представляет собой подготовку образцов, снятие рентгенограммы, её расшифровку, установление структуры и т.д. с учетом соответствующих индивидуальностей метода. При этом в приборах для исследований всегда присутствуют источник РИ, блок выделения пучка РЛ, механизм закрепления или ориентирования образца в пучке и приемник рассеянного РИ. Источником излучения служит рентгеновская трубка (рис. 5.2).

Приборы, использующие принцип дифракции рентгеновских лучей в кристалле (рис. 5.3), получили название дифрактометров.

В России на данный момент единственным предприятием, производящим приборы для рентгенографического анализа является научно-производственное объединение «Буревестник» (г. Санкт-Петербург). Оно создает аппаратуру общего назначения, называемую ДРОН (рис. 5.4). Из них достаточно широко использовались ДРОН-4-07 и ДРОН-4-13. Они предназначены для проведения широкого круга высокопрецизионных и экспрессных исследований. На данных приборах проводятся следующие работы: качественный и количественный фазовый анализ материалов; определение размеров кристаллитов; макро- и микронапряжений; постоянных кристаллической структуры материала и объема элементарной ячейки и анализ текстур.

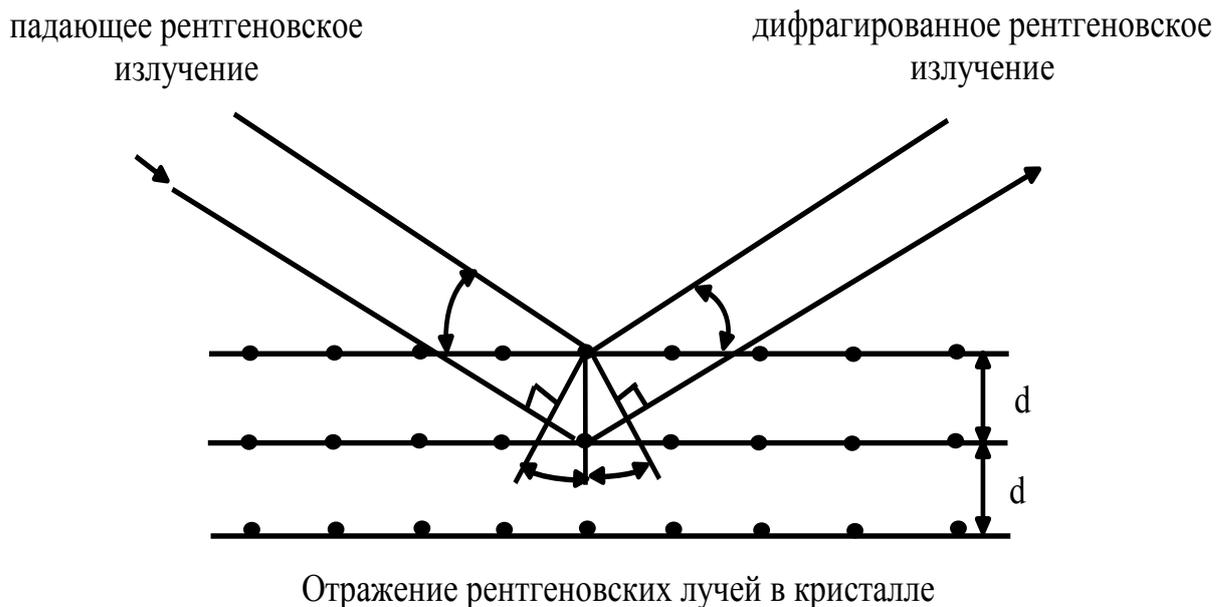


Рис. 5.3. Типичная дифракционная картина, получаемая при ионизационном методе регистрации рентгеновского излучения



Рис. 5.4. Рентгеновские дифрактометры «ДРОН»

На базе дифрактометра ДРОН-4-07 в лаборатории РГА создается аппаратно-вычислительный комплекс, использующий излучение медного анода через никелевый фильтр. Условие съемки – геометрия Брегга-Брентано. Дифрактометры ДРОН позволяют проводить исследования методом «порошка».

В настоящее время основным мировым производителем оборудования для рентгенографического анализа является фирма «Bruker», Германия. Наиболее известными и широкоприменяемыми служат

дифрактометры XRD-6000 (рентгеноструктурный) и порошковый D8ADVANCE (метод «порошка») (рис. 5.5 и 5.6).

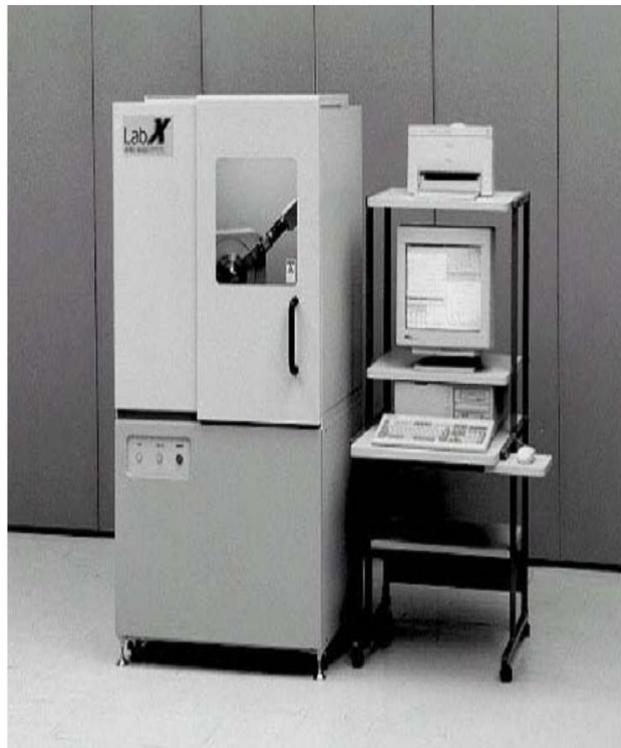


Рис. 5.5. Рентгеновский дифрактометр XRD-6000



Рис. 5.6. Рентгеновский дифрактометр с высокотемпературной приставкой

Условия съемки на последнем: также геометрия Брегга-Брентано, $\text{Cu K}\alpha$ излучение, напряжение на трубке 40 кV, сила тока 30mA, графитовый монохроматор, время экспозиции в точке 3 сек, щели изменяемые – V12xV12.

Современное оборудование снабжено компьютером, который позволяет автоматизировать расшифровку получаемых рентгенограмм.

Принцип работы любого дифрактометра заключается в облучении плоского образца, помещенного в кювету, расходящимся пучком рентгеновских лучей. Образец и детектор вращаются автоматически в горизонтальной плоскости вокруг общей вертикальной оси гониометра. Детектор замеряет интенсивность дифракционной картины последовательно под разными углами отражения. Показания детектора регистрируются через заданные интервалы углов поворота гониометра на диаграммной ленте, движущейся синхронно с вращением детектора (рис. 5.7).

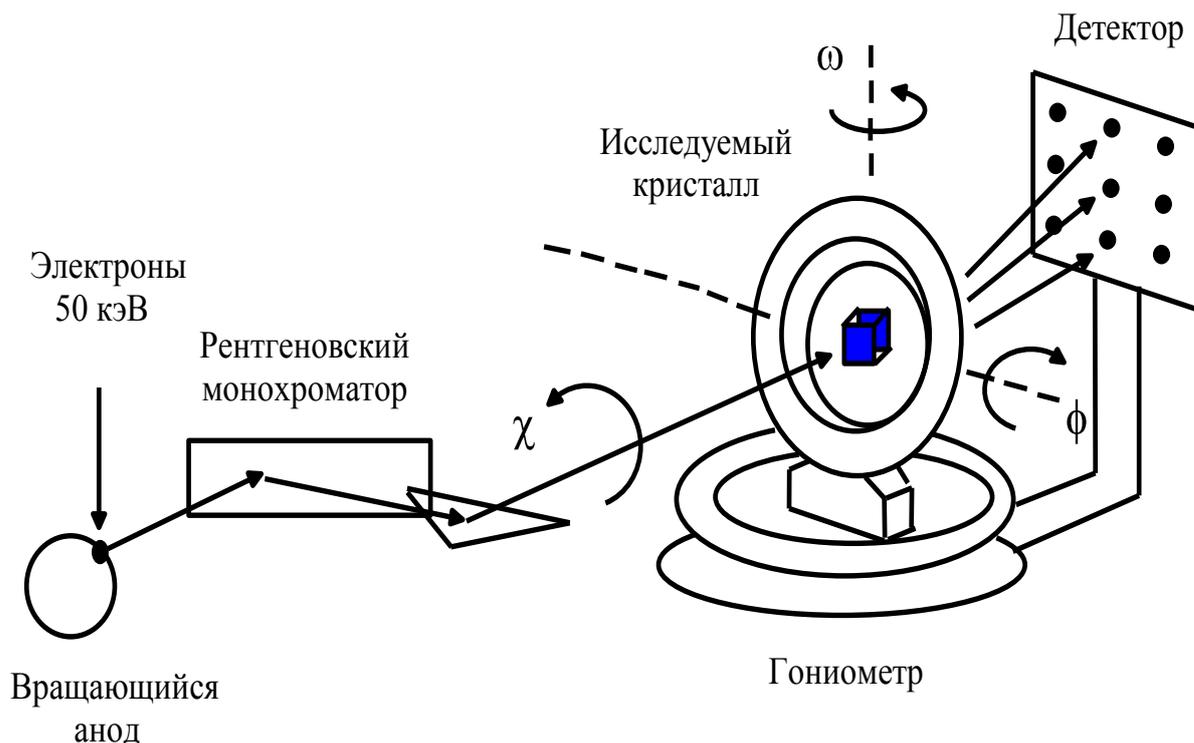


Рис. 5.7. Принцип работы рентгеновского дифрактометра

При этом получается график зависимости интенсивности дифракционной картины от угла отражения, называемый дифрактограммой или рентгенограммой (рис. 5.8). Пики на рентгенограмме представляют собой отражение от ряда плоскостей (hkl) с межплоскостным расстоянием d . Расположение пика, соответствующего межплоскостному расстоянию d_{hkl} , связано с углом θ и длиной волны излучения анода λ уравнением Вульфа-Брегга (5.1).

$$\sin\theta = \lambda/2d \rightarrow d_{hkl} = \lambda/2\sin\theta \quad (5.1).$$

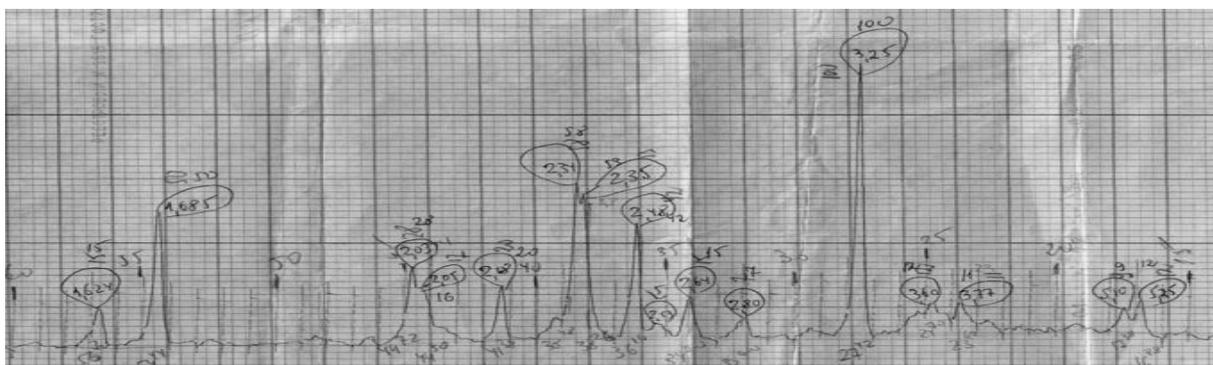


Рис. 5.8. Рентгенограмма металлокомплексного гексацианоферрата $[\text{Mn}(\text{NH}_3)_6]_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]$, снятая на дифрактометре ДРОН-4-07

В обоих случаях съемка проводится в интервале от 3 до $65^\circ 2\theta$, шаг $0,05^\circ 2\theta$ в стандартной дисковой кювете из рентгеноаморфного стекла. Образец представляет собой тонкодисперсный порошок. Для каждого синтезированного нового соединения выполняется серия измерений, в частности, не менее трех. Расчет межплоскостных расстояний d и I выполняется с применением входящего в комплекс пакета программ PDOS-1.1. Интенсивность выражают в процентах относительно самой сильной линии.

При расшифровке рентгенограмм учитывают, что закон Вульфа-Брегга связан с уравнениями, называемых условиями Лауэ $a(\cos\alpha - \cos\alpha_0) = h\lambda$; $b(\cos\beta - \cos\beta_0) = k\lambda$; $c(\cos\gamma - \cos\gamma_0) = l\lambda$. В этих уравнениях коэффициенты h , k и l соответствуют порядкам отражения лучей от атомных рядов, α , β и γ – это углы отражения лучей от системы полупрозрачных зеркал.

Совокупность целочисленных коэффициентов hkl в данном случае называют индексами направления дифрагированного пучка. Их, в отличие от индексов Миллера, не заключают в круглые скобки, и они могут различаться с последними наличием общего множителя.

Индексы hkl имеют прямое отношение к плоскости отражения (hkl). Этим и показана связь соотношения Лауэ с условием отражения Вульфа-Брегга.

Каждое химическое соединение имеет свою индивидуальную дифрактограмму, на которой отмечается только присущий ему ряд пиков. Расшифровка полученной рентгенограммы практически состоит из следующих основных последовательных стадий:

- первичная обработка рентгенограммы,
- определение сингонии кристалла и индцирование рентгенограммы,
- расчет и уточнение периодов элементарной ячейки,
- проверка правильности расчетов,
- идентификация вещества.

Полная расшифровка рентгенограмм будет приведена в методических указаниях к лабораторным работам по данной дисциплине (автор тот же).

Каждое химическое вещество, например фазы в сплавах, обладает своей кристаллической решеткой. Семейства атомных плоскостей, образующих эту решетку, обладают своим, характерным только для данной решетки набором межплоскостных расстояний d_{hkl} .

Итак, в ОЦК-решетке независимо от того, какая она – тетрагональная, кубическая или орторомбическая – отсутствуют рефлексы 001, 003, зато присутствуют 002, 004 и т.п. В общем случае для объемноцентрированной решетки дифракционный рефлекс типа $00h$ будет иметь место, если h – четное число. Т.е. в объемноцентрированной решетке есть два типа атомов: одни из них лежат в узлах 000 решетки другие в узлах $\frac{1}{2} \frac{1}{2} \frac{1}{2}$. Интенсивность дифракционного рефлекса будет равна нулю, если сумма $(h + k + l)$ будет нечетным числом. На дифракционной картине материала с ОЦК решеткой будут отсутствовать рефлексы 100, 300, 111, 120 и т.п. В случае гранецентрированной решетки это означает, что в ней есть четыре сорта атомов. Это атомные остовы, лежащие в узлах решетки 000, и остальные, занимающие центры граней $\frac{1}{2} \frac{1}{2} 0$, $\frac{1}{2} 0 \frac{1}{2}$, $0 \frac{1}{2} \frac{1}{2}$. Видно, что если (HKL) смешанные, т.е. в индексе отражения присутствуют как четные, так и нечетные коэффициенты, то структурный множитель обращается в нуль и дифракционный максимум будет отсутствовать. Таким образом, в ГЦК решетке будут присутствовать, например, отражения с индексами 111, 200, 220, 311 и отсутствовать отражения 100, 110, 210, 211 и т.д.

Знание межплоскостных расстояний исследуемого объекта позволяет, таким образом, охарактеризовать кристаллическую решетку и идентифицировать во многих случаях вещество или фазу. Данные для межплоскостных расстояний для различных веществ можно найти в специальных справочниках. Обычно в них приводятся значения интенсивности интерференционных максимумов, выраженные в процентах (за 100 % принимается интенсивность самого яркого максимума), и значения d_{hkl}/n , которые можно рассматривать как межплоскостные расстояния d_{hkl} для фиктивных плоскостей с индексами (HKL) , где HKL – индексы интерференции, равные произведению соответствующих индексов плоскости (hkl) на порядок отражения n ($H = hn$; $K = kn$; $L = ln$).

Для проведения качественного фазового анализа часто пользуются картотекой ASTM (American Society for Testing Materials) или более новой картотекой ICDD (International Center of Powder Diffraction). Картотека ICDD распространяется как в форме многотомного издания, так и в форме электронной базы данных, значительно упрощающей процедуру индицирования рентгенограмм. Картотека рентгенограмм, как правило, имеет указатель, в котором каждое вещество характеризуется тремя наиболее сильными линиями, из которых линия с межплоскостным расстоянием d_1 – самая интенсивная, линия d_2 – вторая, линия d_3 – третья по интенсивности. Карточки в картотеке расположены по группам,

характеризующимся определенным интервалом межплоскостных расстояний. Внутри каждой группы, например группы с $d_1 = 2,29 - 2,25 \text{ \AA}$, карточки располагаются по подгруппам с уменьшающимся значением d_2 . Когда несколько веществ внутри данной подгруппы имеют одно и то же значение d_2 , то карточки располагаются по убывающим значениям d_3 . Таким образом, для идентификации однофазного материала в большинстве случаев достаточно определить межплоскостные расстояния, соответствующие реперным линиям рентгенограммы.

При наличии в образце нескольких химических соединений, например, при исследовании многофазного сплава, анализ более сложен. Рентгенограмма многофазной системы представляет собой результат суперпозиции рентгенограмм отдельных фаз, при этом интенсивности пиков пропорциональны количеству фазы в системе.

Прежде чем разделять фазы аналитически, целесообразно сначала внимательно рассмотреть рентгенограмму. При этом следует попытаться визуально разделить фазы с помощью анализа характера расположения линий, их ширины, интенсивности и непрерывности. Так, рентгенограмма объемноцентрированной кубической фазы (К8) характеризуется интерференционными максимумами, отстоящими друг от друга на примерно равных расстояниях, рентгенограмма фаз с ГЦК-решеткой (К12) – интерференционными максимумами, стоящими попеременно попарно и отдельно. Также следует обратить внимание на положение линии. При этом, чем меньше углы дифракции первых линий, тем больше элементарная ячейка и ниже симметрия данной фазы системы. Характер интерференционных максимумов также способствует разделению фаз. Известно, что острые максимумы соответствуют блокам мозаики средней величины. Крупноблочные агрегаты дают точечные, мелкоблочные – уширенные, ориентированные – симметрично прерывистые максимумы.

Таким образом, рентгенографическим анализом исследуют всевозможные гомо- и гетероядерные химические соединения в различных агрегатных состояниях: металлы, сплавы, минералы, полимеры, белки, нуклеиновые кислоты и т.д. Он является одним из основных и широкоиспользуемых методов определения структуры кристаллических веществ и даёт наибольшую информацию. Это обусловлено тем, что кристаллы обладают строгой периодичностью строения и представляют собой созданную самой природой дифракционную решётку для рентгеновских лучей. РГА даёт ценные сведения и при исследовании веществ с менее упорядоченной структурой, таких как жидкости, аморфные тела, жидкие кристаллы, полимеры и другие. На основе уже

расшифрованных структур может быть решена и обратная задача: по рентгенограмме кристаллического вещества, например, сплава (стали) может быть выполнен фазовый анализ, т.е. установлено наличие тех или иных структурных составляющих, например, цементита, перлита, феррита и др.

Рентгенографический анализ позволяет объективно устанавливать строение кристаллических веществ, в том числе таких сложных, как витамины, антибиотики, координационные соединения и т.д. С его помощью получают рентгенометрические данные о величинах межплоскостных расстояний (d , Å), относительных интенсивностей линий (I , %), индексов интерференции (hkl) и периодов ячеек. На основании этих результатов данный метод дает возможность установить сингонию кристаллической решетки. Полученные результаты позволяют производить идентификацию исследованных соединений, сгруппировать их по структурным типам, выявить новые изоморфные ряды и установить природу фаз переменного состава некоторых представителей исследуемого класса соединений. Возможна также постановка специальных задач: определение типа ячейки Бравэ, числа формульных единиц в элементарной ячейке, размеров кристаллитов и т.д. Однако успех решения как общих, так и специальных задач весьма существенно зависит от того, к какой сингонии принадлежат кристаллы и насколько много нам уже известно об их строении. Полное структурное исследование кристалла часто позволяет решать и чисто химические задачи, например, установление или уточнение химической формулы, типа связи, молекулярного веса при известной плотности или плотности при известном молекулярном весе, симметрии и конфигурации молекул и молекулярных ионов. Использование в процессе анализа современного оборудования, способов обработки полученной информации с помощью новейших компьютерных программ существенно расширили границы чувствительности, увеличили надежность фазовой идентификации и возможность анализа структуры в самых сложных ситуациях.

Вопросы для самоконтроля

1. Рентгеноспектральный анализ. Аппаратура.
2. Спектральные дифракционные приборы.
3. Практика рентгеноспектрального анализа: расшифровка спектров – таблицы, стандарты длин волн.
4. Измерение длины волны, нахождение линии в спектре по ее длине волны, отождествление неизвестных линий, измерение интенсивности счетчиками квантов, относительная интенсивность.

5. Определение концентрации по интенсивности линий (флуоресцентный метод исследования): полу- и количественный анализ сплавов и металлов, порошковых и жидких проб.

6. Дайте определение рентгенографического анализа и укажите, какие химические соединения исследует этим методом.

7. Какие параметры определяют при РГА.

8. Укажите и охарактеризуйте разновидности рентгенографического анализа. Покажите их положительные и отрицательные моменты.

9. Какими способами регистрируют рентгеновские лучи. Какой из методов является наиболее распространенным и почему?

10. Какие приборы, используемые для РГА, называют дифрактометрами и почему?

11. Приведите типичную дифракционную картину при ионизационном способе регистрации рентгеновских лучей.

12. Укажите условия съемки дифрактограмм на дифрактометрах типа ДРОН, XRD-6000 и D8ADVANCE.

13. Опишите принцип работы дифрактометров.

14. Приведите формулу уравнения Вульфа-Брегга и объясните её физический смысл.

6. Рефрактометрия

Рефрактометрия является одним из наиболее старых и точных методов количественного анализа. Рефрактометрический метод исследований основан на определении показателя преломления анализируемого объекта (жидкостей, в том числе и растворов, твердых тел) [1, 13].

Основными достоинствами метода являются быстрота измерений, малый расход вещества и высокая точность (около 10^{-3} %). Значение методов рефрактометрии быстро возрастает, и сегодня они заняли видное место не только в научных исследованиях, но и в производственных лабораториях химической, нефтехимической, фармацевтической и пищевой промышленности, в клинических и санитарно-химических лабораториях.

Наибольшее распространение получил способ определения показателя преломления по предельному углу преломления, или метод полного внутреннего отражения. При пересечении лучом света границы раздела двух прозрачных сред направление луча изменяется, луч преломляется. Это явление носит название рефракции (понятие «рефракция» было введено в начале XVIII века Исааком Ньютоном). Угол

α , образованный направлением падающего луча света с нормалью к поверхности, называется углом падения, а угол β , образованный направлением преломленного луча с продолжением нормали, – углом преломления. Коэффициентом рефракции или показателем преломления является отношение синусов углов падения и преломления: $n = \text{Sin}\alpha/\text{Sin}\beta$.

Показателем преломления также называют отношение скоростей распространения света в воздухе (пустота) и в испытуемом веществе (определенная среда), т.е. $n = V_{\text{сп}}/V_n$. Это важная константа, позволяющая уточнить химическую природу вещества, определить степень его чистоты, концентрацию растворов.

Если удельную рефракцию умножить на молекулярную массу вещества, то получим молекулярную рефракцию, непосредственно связанную с составом химического соединения. Так, молекулярную рефракцию n -го члена гомологического ряда можно представить как сумму молекулярных рефракций первого члена ряда и $n-1$ групп CH_2 :

$$R_n = R_1 + (n - 1)R_{\text{CH}_2}$$
.

Поскольку молекулярная рефракция зависит главным образом от природы и числа электронов, участвующих в образовании валентных связей, она может быть вычислена суммированием констант – рефракций связей. В аддитивную схему не укладываются некоторые непредельные соединения, особенно содержащие две и более кратные связи.

Когда луч света падает из среды 1 с большей оптической плотностью и показателем преломления n , в среду 2 с показателем преломления n_1 , то угол падения меньше угла преломления и тогда показатель преломления будет выражать обратную зависимость $\text{sin } \alpha/\text{sin } \beta = 1/n$. Если угол падения приближается к своему предельному значению 90° , то и угол преломления может стать равным 90° . В этом случае луч света не входит во вторую среду, а скользит по поверхности раздела фаз; при дальнейшем увеличении угла падения луч отражается от среды 2. Это явление используется в методе инфракрасной спектроскопии с нарушенным полным внутренним отражением (ИК-НПВО), а угол падения, при котором оно наступает, называется предельным углом падения ϕ . Тогда можно записать $n_1 \text{Sin}90 = n_2 \text{Sin}\phi$. Так как $\text{Sin}90 = 1$, то $n_1 = n_2 \text{Sin}\phi$. Если показатель преломления n_2 одной среды известен, то достаточно измерить предельный угол среды, чтобы определить показатель преломления анализируемой среды n_1 .

При увеличении угла падения изменяется соотношение между долей световой энергии, отраженной от поверхности раздела. При угле падения в 40° и выше луч света полностью отражается от поверхности раздела. Этот

угол называется углом полного внутреннего отражения. Зная его, можно определить значение показателя преломления. Эта методика применяется во многих конструкциях рефрактометров [13].

По электромагнитной теории света Максвелла показатель преломления связан с диэлектрической проницаемостью среды $\varepsilon = n^2$.

Диэлектрическая проницаемость зависит от поляризации молекулы, ее дипольных моментов. Поэтому и показатель преломления связывается со структурой молекул анализируемого объекта.

Показатель преломления зависит от длины волны излучения, поскольку лучи разных длин воли преломляются по-разному. С её увеличением n уменьшается. При этом следует обязательно указывать какой длине последний соответствует. В рефрактометрии часто используют n_∞ , отвечающий бесконечно большой длине волны. Зависимость показателя преломления света в веществе от длины волны называется дисперсией света или рефракционной дисперсией. В качестве меры дисперсии принята разность показателей преломления для спектральных линий водорода С (656,3 нм) и F (486,1 нм), охватывающих среднюю часть видимого спектра. Если для освещения используется белый свет, в состав прибора входят призмы для компенсации различия в длине волн. Благодаря этому можно измерять показатель преломления при длине волны желтой линии D спектра натрия (589,3 нм), проводя измерения при дневном свете или при свете лампы накаливания; величина показателя преломления обозначается n_D .

Влияние температуры на показатель преломления определяется двумя факторами: изменением числа частиц вещества в единице объема и зависимостью поляризуемости от температуры. Для большей части жидкостей показатель преломления уменьшается примерно на 0,00013 при увеличении температуры на 1 °С. Поэтому для измерений с точностью до четвертого знака жидкие образцы необходимо термостатировать с точностью $\pm 0,2$ °С. Показателю преломления придают второй индекс – верхний, указывающий температуру измерения (n_D^{20}).

Применение рефрактометров в промышленных лабораториях началось в 80-х годах XIX века. Важной деталью рефрактометров, основанных на определении предельного угла, является измерительная призма из оптического стекла с точно известным показателем преломления. Поэтому каждый рефрактометр пригоден для измерения показателей преломления только в определенном интервале их значений. При рассмотрении вышедших из измерительной призмы лучей, близких к предельному, поле зрения трубы прибора оказывается разделенным на

освещенную и темную части, граница между которыми соответствует предельному лучу. Наиболее распространены отечественные рефрактометры типа Аббе – рефрактометр УРЛ и ИРФ-23. В качестве источника света применяют натриевую горелку или лампу, а также газоразрядную трубку, дающую линейчатые спектры.

В рефрактометре ИРФ-23 источником света является осветительное устройство, в состав которого входят высоковольтный трансформатор с дросселем для зажигания и осветительные трубки: натриевая, водородная, гелиевая или ртутная. Луч света от данного источника проходит через конденсорную линзу и попадает на кювету. Преломившийся свет попадает в окуляр, в котором видна граница между темным и светлым полями. Поворачивая окуляр микрометрическим винтом, совмещают границу раздела полей с указателем, помещенным в поле окуляра. Угол поворота отсчитывают специальным приспособлением через линзу. Кювету термостатируют и показатель преломления замеряют при постоянной температуре. [13]. Рефрактометр для расширения диапазона измеряемых показателей преломления снабжают сменными призмами.

Рефрактометр требует периодической проверки; для особо точных работ необходимо введение поправок на неточности прямого угла призмы, показателя преломления, калибровки термометра и др. Поправки вводятся на основании измерений показателей преломления стандартных жидкостей, которые легко могут быть получены в чистом виде и показатель преломления которых определен очень точно. Например, для воды $n_D^{20} = 1,33299$; бензола $n_D^{20} = 1,50112$ и др. расчет проводят по методике, изложенной в [13].

Вместо стандартных жидкостей можно пользоваться эталонными стеклянными кубами с точно установленными показателями преломления.

Определение молекулярной рефракции часто служит для проверки предварительных предположений о составе и строении исследуемых органических соединений и результатов химического анализа. С этой целью экспериментальное значение молекулярной рефракции сравнивают с суммой соответствующих аддитивных констант (атомных рефракций и рефракций связей, приведенных в литературе в виде таблиц Эйзенлора и Фогеля), вычисленной, исходя из предполагаемой химической формулы. Расхождения до 0,2–0,4 мл/моль относятся на счет возможных ошибок эксперимента и неточности аддитивных констант. Выбор между возможными изомерными структурами можно сделать только в том случае, если разница аддитивных значений для этих структур превышает указанные пределы. Значительное отличие от вычисленных значений

может свидетельствовать о наличии в веществе сопряженных кратных связей.

Содержание примесей в веществе можно определить, рассматривая загрязненный препарат как разбавленный раствор примеси в чистом веществе, по соотношению $X = (n - n_0)/F$, где X – концентрация раствора, % масс; n – показатель преломления исследуемого образца; n_0 – показатель преломления чистого вещества; F – фактор, равный величине прироста показателя преломления при увеличении концентрации вещества на 1 %. Коэффициент F устанавливают для анализируемого вещества экспериментально, но для грубой оценки можно воспользоваться величиной X , определенной, исходя из правила аддитивности.

Очевидно, что чем больше разница показателей преломления основного вещества и примеси, тем более чувствительным критерием чистоты служит показатель преломления. Иногда введение примеси с меньшим показателем преломления приводит к появлению на кривой показателя преломления максимума вследствие химического взаимодействия с основным веществом. Например, в случае примеси воды к простейшим спиртам, аминам и гидразинам, с которыми она образует непрочные гидраты, указанное соотношение неприменимо.

Когда прямое определение вещества невозможно (когда вещество образует одну из фаз гетерогенной системы или находится в труднодоступных местах), используют косвенную рефрактометрию. Добавляют точно известное количество V другого вещества, образующего с исследуемым истинный раствор, измеряют показатель преломления этого раствора и его концентрацию в процентах C_0 , а затем – количество определяемого вещества X : $X = VC_0(100 - C_0)$.

При этом необходима большая разница показателей преломления определяемого и добавляемого веществ, селективность растворения исследуемого вещества (в гетерогенных системах), отсутствие побочных процессов, которые могут повлиять на концентрацию образующегося раствора.

Показатель преломления бинарных растворов во многих случаях линейно зависит от их состава, который может быть определен с помощью калибровочного графика или вышеприведенной формулы. Двойные смеси твердых веществ можно анализировать после их перевода в раствор определенной концентрации.

Для полного анализа тройных систем требуется определение двух независимых параметров, характеризующих их состав. Одним из таких параметров может служить показатель преломления, а вторым – какое-

либо легко определяемое физическое свойство: плотность, поверхностное натяжение, вязкость, диэлектрическая постоянная, температура плавления или кипения, – либо химическая характеристика системы (концентрация одного из компонентов, кислотность, непердельность и т.п.). Чаще всего используется рефрактоденситиметрический метод, заключающийся в измерении показателя преломления и плотности. Для этого готовят тройные смеси точно известного состава, планомерно расположенные в треугольнике составов, затем измеряют показатели преломления и плотности эталонных смесей. Для каждой из исследованных смесей строят вспомогательные графики n -состав и ρ -состав, интерполируют их через равные интервалы, после чего проводят линии равного уровня – соответственно изорефракты и изоденсы. В результате получают калибровочную треугольную диаграмму с сеткой изорефракты и изоденс.

Быстротой, легкостью выполнения и минимальной затратой анализируемой пробы характеризуются дисперсиометрический метод и способ извлечения, требующие только рефрактометрических данных. Первый из них основан на измерении показателей преломления при двух разных длинах волн и построении треугольной диаграммы с сеткой изорефракты. Для нормальных (например, углеводородных) систем с малыми отклонениями от аддитивности не требуется предварительное изучение тройных смесей известного состава; расчет производится путем решения системы уравнений на основе данных для двойных смесей компонентов.

Не имеющие аналогов дисперсиометрические методы были специально разработаны для анализа нефтяных продуктов. Все парафиновые и нафтеновые углеводороды характеризуются очень близкими значениями удельной и относительной дисперсии. Ненасыщенные и ароматические углеводороды резко отличаются от насыщенных по величине дисперсии, которая зависит от молекулярной массы, числа и взаимного расположения кратных связей и ароматических колец. Эти свойства дисперсии делают ее измерения весьма полезными при хроматографическом разделении и идентификации сложных углеводородных смесей, а также при оценке полноты гидрирования нефтяных фракций. Существенным преимуществом этих методов является возможность их автоматизации, необходимой для непрерывного контроля процессов нефтепереработки.

В методе извлечения один из компонентов количественно удаляется подходящим реагентом или растворителем, и задача сводится к простейшему случаю анализа двойных смесей. Применимость этого

метода ограничивается возможностью выбора соответствующего растворителя или реагента. Для многих смесей насыщенных и ароматических углеводородов и галогенпроизводных с органическими кислород- или азотсодержащими соединениями хорошим селективным растворителем может служить 75–80 %-ная серная кислота.

При анализе систем, содержащих неустойчивый или нелетучий компонент, не поддающийся прямому газохроматографическому определению, оказывается весьма выгодным применение рефрактохроматографического метода, сочетающего измерения показателя преломления трехкомпонентной смеси с хроматографическим определением отношения концентраций двух (не трех) компонентов. Состав смеси по этим данным легко установить с помощью треугольной диаграммы изорефракта или эмпирических расчетных формул. Метод не требует точной дозировки образца или введения внутренних эталонов.

Аморфные полимеры в виде пленок или достаточно больших пластинок могут быть исследованы на обычных рефрактометрах. Для определения молекулярной рефракции кристаллических полимеров и органических веществ измеряют показатели преломления и плотности их растворов точно известной концентрации, а затем вычисляют рефракцию растворенного вещества по правилу аддитивности $R_1 = (R - R_2)/P_1 + R_2$, где R и R_2 – соответственно удельные рефракции раствора и растворителя; P_1 – массовая доля растворенного вещества. Уменьшение отклонений от аддитивности в растворах может быть достигнуто путем подбора инертного растворителя возможно близкой химической природы и использования максимально концентрированных растворов.

Значение молекулярной рефракции (в расчете на звено мономера) используется для подтверждения структуры мономерных звеньев в рамках возможностей аддитивной схемы расчета. По величине показателя преломления с помощью заранее составленного графика или формулы зависимости показателя преломления от содержания одного из компонентов находят состав.

Вопросы для самопроверки

1. Рефрактометрия. Электрические и оптические свойства молекул.
2. Полярные и неполярные молекулы. Взаимодействие полярной молекулы с электростатическим полем.
3. Дипольный момент. Поляризация диэлектрика. Уравнение Клаузиуса-Мосотти.

4. Показатель преломления. Зависимость показателя преломления от плотности и поляризуемости вещества.

5. Мольная, удельная рефракции. Уравнение Лорентц-Лорентца. Аддитивность молекулярной рефракции. Экзальтация мольной рефракции.

6. Дисперсия света. Применение молекулярной рефракции и дисперсии для установления строения молекул.

7. Рефрактометрические константы как критерий чистоты вещества и средство идентификации. Методы определения показателя преломления.

8. Приборы для измерения показателей преломления.

9. Методы определения дипольного момента на основе измерения диэлектрической проницаемости, диэлькометрия.

10. Исследование структуры вещества посредством измерения диэлектрической проницаемости.

7. Микроскопия. Общие положения

Метод исследования материалов, а именно объектов, имеющих размеры, которые трудно определять человеческим зрением или лупой, посредством разнообразных микроскопов называется микроскопией.

Любой анализ микроструктуры образцов начинают, используя микроскоп с регулирующим увеличением для большей эффективности получаемых результатов.

В зависимости от применяемых микроскопов данный метод исследований существует в нескольких его разновидностях. Это оптическая, электронная, трансмиссионная, сканирующая и другие.

Все современные световые микроскопы оборудованы в соответствии с последними технологическими тенденциями, что значительно ускоряет процесс распознавания состава и структуры материала. Оптика современных микроскопов позволяет производить увеличение от 30 до 5 000 раз.

Например, металлографические микроскопы работают с помощью отраженного света, так как металлы непрозрачны. Металлографические микроскопы предназначены для контроля качества металлов и сплавов, а также исследования их структуры [4].

В электронной микроскопии вместо обычного оптического микроскопа (ОМ) используется электронный. В таком микроскопе для построения изображения применяются не световые лучи, а пучок электронов. Поэтому его разрешающая способность в сотни раз превышает таковую ОМ.

В сканирующей микроскопии при распознавании структуры или других неизвестных элементов применяется принцип сканирования поверхности образца различными зондами. За счет этого разрешающая способность такого прибора становится еще больше, чем в простом оптическом или электронном микроскопе. Оптический микроскоп может измерять структуры размерами около 0,4 мкм, растровый или сканирующий – до 0,01 мкм, а трансмиссионный – до 0,0001 мкм.

7.1. Оптическая микроскопия

Оптическая микроскопия – это один из старейших методов структурных исследований. Они полностью определяются типом объектива микроскопа, вспомогательных приспособлений, характера освещения, вида микрообъекта и способа его подготовки. Например, оптические микроскопы для металлографических исследований работают по принципу отраженного света и имеют полезное увеличение « $60^x - 2000^x$ ».

Оптическая схема микроскопа включает в себя два основных компонента – объектив и окуляр, которые представляют собой сложные оптические комплексные системы. Объектив и окуляр закрепляют в подвижном тубусе, находящемся в металлическом основании, имеющем предметный столик.

Объектив формирует увеличенное изображение исследуемого образца. Он является одной из главных и самых ответственных частей микроскопа.

Окуляр представляет собой обращенную к глазу часть прибора. Он предназначен для рассматривания изображения, сформированного объективом.

Набор объективов и окуляров обеспечивает полезное увеличение анализируемой структуры в пределах « $60^x - 1440^x$ ». В качестве источника света используется кинопроекторная лампа К-30 (17 В, 170 Вт).

В состав объектива и окуляра входят осветитель, коллектор, апертурная диафрагма, различные линзы и призмы, отражательная пластинка, соответствующие зеркала и стекла, выполняющие каждый свои функции.

Биологические и металлографические микроскопы предназначены для визуального анализа и фотографирования микроструктуры в светлом и темном поле с использованием обычного или поляризованного света [1, 4].

Подготовленный шлиф помещают перпендикулярно оптической оси микроскопа в плоскости, совпадающей с передней главной фокальной плоскостью объектива. Шлиф освещается проходящим через объектив пучком света, который формируется осветительной системой. Световые лучи, отраженные от ровных участков поверхности шлифа, попадают в объектив. Лучи, отраженные от микронеровностей, в объектив не попадают. Конечное изображение формируется окуляром. Ровные участки шлифа, перпендикулярные оптической оси микроскопа на конечном изображении оказываются светлыми, а участки, наклоненные к оси – темными. Это дает возможность определить границы зерен, частицы второй фазы, поры и другие элементы структуры материала.

Увеличение микроскопа равно произведению соответствующих параметров объектива и окуляра. Основное усиление обеспечивается объективом. Оно может достигать 100, когда у окуляра обычно не превышает 20. Для точного определения увеличения микроскопа используется специальная пластинка, называемая объект-микрометром. На ней нанесена микрометрическая шкала общей длиной 1 мм. Цена одного деления на объект – в микрометре составляет 0,1 мм.

Разрешающая способность и увеличение металлографического микроскопа. Разрешающая способность прибора характеризует минимальное расстояние между двумя соседними деталями структуры объекта, которые еще могут быть отдельно различимы. Для различных приборов последняя существенно отличается. Её ограничения обусловлены дифракционными явлениями и aberrациями элементов оптических систем.

Максимальная разрешающая способность оптического микроскопа соответствует условию (7.1), где λ – длина волны света; n – показатель преломления среды между объектом и объективом (для воздуха $n = 1$); α – угловая апертура объектива, равная половине угла, под которым виден зрачок объектива из точки предмета, лежащей на оптической оси.

$$d = \lambda / 2n \sin \alpha = \lambda / 2A \quad (7.1)$$

Величина $A = n \sin \alpha$ называется числовой апертурой объектива. Её можно увеличить, заполняя пространство между объективом и исследуемым шлифом иммерсионным маслом. В качестве иммерсионной среды обычно используют кедровое масло, имеющее показатель преломления n , равный 1,52. Для работы с иммерсионными средами используют специальные объективы.

Угловая апертура α практически не бывает больше $\sim 72^\circ$. Таким образом, максимальное значение $\sin \alpha \sim 0,95$, следовательно, максимальное

значение числовой апертуры для «сухого» объектива составляет $A = 1 \cdot 0,95 = 0,95$, а для иммерсионного объектива $A = 1,52 \cdot 0,95 = 1,44$.

Для освещения объектов в металлографических микроскопах наиболее часто применяется белый свет. Длина волны λ для него принимается равной 0,55 мкм. Следовательно, максимальная разрешающая способность микроскопа равна: $d \approx 0,55 \div 2 \div 1,44 \approx 0,2$ мкм.

При выполнении металлографических исследований необходимо правильно выбрать увеличение микроскопа. Увеличение N называют полезным, если разрешаемые детали структуры можно наблюдать под углом зрения 2–4 минуты. Полезное увеличение находится в пределах $N \approx 500 A - 1\ 000 A$. С учетом максимального значения числовой апертуры можно определить максимальное полезное увеличение металлографического микроскопа. Оно составляет примерно 1 500. Применение увеличений, превышающих 1 000 A , нецелесообразно, поскольку оно не дает новых деталей в изображении структуры, а лишь приводит к ухудшению качества изображения.

При выполнении металлографических исследований объектив выбирают, исходя из необходимого полезного увеличения микроскопа N . Величину N определяют из выражения $N = 200/d'$, где d' – минимальный размер интересующих исследователя деталей структуры (например, частиц какой-либо фазы), мкм; 200 – разрешаемое расстояние для глаза наблюдателя, мкм. Зная величину N , можно определить соответствующую числовую апертуру A и выбрать объектив, а затем окуляр [4].

Дефекты изображения при работе на металлографическом микроскопе. К ним относятся: хроматическая и сферическая аберрации, астигматизм, кома, дисторсия и кривизна изображения.

Хроматическая аберрация обусловлена тем, что при использовании монохроматического света лучи с меньшей длиной волны преломляются линзой сильнее, чем лучи с большей длиной волны. В результате возникают изображения разной величины, располагающиеся в различных плоскостях. Сферическая аберрация связана с различным преломлением монохроматических лучей, проходящих через различные участки линзы.

Кома является дефектом асимметрии. Возникает этот дефект при использовании световых пучков большого диаметра. В результате проявления комы изображение отдельных деталей образца, располагающихся на некотором расстоянии от оси линзы, получается размытым.

Вследствие астигматизма при прохождении через линзу пучка лучей от светящегося точечного источника, расположенного вне оптической оси,

образуются две фокусные линии, находящиеся в разных плоскостях. При наличии астигматизма изображение точки в промежуточных плоскостях имеет форму круглого или эллиптического пятна рассеяния.

Дисторсия связана с различным увеличением деталей объекта, находящихся на разном расстоянии от оптической оси. При наличии дисторсии изображения прямых линий оказываются искривленными.

Объективы и окуляры для металлографических микроскопов. В зависимости от степени исправления дефектов изображения и рабочей области спектра объективы металлографического микроскопа делятся на ахроматы, апохроматы, планахроматы и планапохроматы.

У ахроматических объективов исправлена сферическая aberrация, кома и хроматическая aberrация для двух цветов, наиболее важных для визуального наблюдения.

Апохроматические объективы отличаются более высокой степенью исправления сферической aberrации и комы, а также обеспечивают более правильную цветопередачу. Они особенно подходят для работы на больших увеличениях и микрофотографирования.

Планахроматы и планапохроматы скорректированы также как ахроматические и апохроматические объективы. Кроме того у них исправлена кривизна изображения.

Окуляры характеризуются собственным увеличением и степенью коррекции изображения. Современные металлографические микроскопы оснащаются окулярами с увеличением от 5 до 20. По роду и степени коррекции дефектов изображения различают окуляры – простые, компенсационные, фотографические и гомали.

Простые окуляры (Гюйгенса) обычно используются при визуальной работе с объективами – ахроматами с малой и средней апертурой. Компенсационные окуляры специально рассчитаны на исправление остаточных aberrаций объективов – апохроматов и применяются вместе с ними. Фотоокуляры и гомали предназначены для микрофотографирования и проецирования изображения на экран.

Методы микроскопического исследования. Например, металлографические исследования проводятся с использованием светлопольного (вертикального) освещения. Для дополнительного повышения контрастности применяют другие виды освещения. В частности, используются методы косоугольного освещения, темнопольного освещения, исследование материала в поляризованном свете, фазового контраста, интерференционного контраста, описание которых приводится в источнике [4].

При использовании метода косого освещения в создании изображения преимущественно участвуют косые лучи, не параллельные оптической оси системы. Повышение контраста при этом обусловлено увеличением роли дифрагированных на разных элементах структуры лучей и образованием теней от рельефа поверхности объекта. Поэтому косое освещение целесообразно применять при достаточно резком рельефе поверхности шлифа.

Метод темнопольного освещения основан на том, что объектив выключается из системы осветителя. Для освещения объекта применяется специальный конденсор. В этом случае прямые лучи через объектив не проходят. Изображение формируется рассеянными лучами. При использовании метода темнопольного изображения гладкие участки выглядят темными, а рельефные – светлыми и яркими.

Большинство металлических фаз и неметаллических включений являются оптически анизотропными. Поэтому при проведении металлографических исследований целесообразно использовать поляризованный свет. Для реализации метода исследования материалов в поляризованном свете перед коллекторной линзой помещают поляризатор. Создающийся в поляризаторе плоскополяризованный свет после отражения от объекта проходит через анализатор, расположенный между объективом и окуляром или над окуляром. Если объект оптически изотропен, то при соответствующем взаимном положении поляризатора и анализатора можно добиться полного поглощения света. Однако если какие-либо фазы оптически анизотропны, то при скрещенных полярофильтрах полного поглощения лучей не происходит и отдельные кристаллы оказываются светлыми, т.е. получается видимое контрастное изображение. Наиболее часто поляризованный свет применяют для идентификации неметаллических включений в сталях. Для реализации описанного метода конструкция микроскопа должна предусматривать включение и выключение полярофильтров и вращение анализатора в пределах от 0 до 90 градусов.

Метод фазового контраста позволяет обнаружить разность в уровнях рельефа поверхности до ~ 5 нм. Его рекомендуется использовать для изучения границ зерен, двойников, линий скольжения и дисперсных выделений. Метод основан на том, что неровности поверхности шлифа создают разность фаз отраженных световых лучей. В микроскопах эта разность усиливается системой, состоящей из кольцевой диафрагмы и фазовой пластинки.

Метод интерференционного контраста позволяет обнаружить небольшие изменения микрорельефа поверхности. Возможно использование методов двухлучевой и многолучевой интерферометрии. В интерферометре Линника, использующем метод двухлучевой интерферометрии, свет от источника расщепляется на два пучка. Один пучок падает на исследуемую поверхность, а другой пучок освещает эталонную оптически плоскую поверхность зеркала. Отраженные от этих поверхностей лучи накладываются друг на друга. При наличии разности хода двух пучков возникает интерференционная картина, выражающаяся в чередовании максимумов и минимумов освещенности. Эта картина позволяет оценить глубину рельефа с точностью до $1/20$ длины волны.

Основные типы металлографических микроскопов. Микроскопы, используемые в заводских и исследовательских лабораториях, обычно позволяют наблюдать и фотографировать структуры в светлом и темном полях и в поляризованном свете при увеличении до 1 500. В качестве примеров можно отметить микроскопы ММР-4, МИМ-8, МИМ-10, Неофот-32.

Количественный структурный анализ при проведении металлографических исследований является весьма трудоемким. Эта операция существенно облегчается с помощью автоматических анализаторов изображений. Хорошо известны анализаторы типа «Квантимет», «Эпиквант». Современные анализаторы изображений являются многофункциональными автоматизированными системами, обработка данных на которых осуществляется с помощью ЭВМ.

С целью выполнения количественного структурного анализа возможно оснащение серийных металлографических микроскопов видеокамерами. Анализ получаемых изображений осуществляется с помощью специализированных программ на компьютерах, например, система типа SIAMS 600, разработанная в Уральском государственном техническом университете. Эта система позволяет проводить распознавание и классификацию объектов на изображениях, определять геометрические, цветовые и яркостные параметры объектов, выполнять статистический анализ и отчет по результатам исследований [4].

7.2. Электронная микроскопия. Общие положения

Как уже было отмечено выше, электронная микроскопия использует не световые лучи, а пучок электронов. Упругое рассеяние и дифракция быстрых электронов лежат в основе способа просвечивающей электронной микроскопии. При его реализации участвуют электроны, прошедшие через объект и дифрагировавшие в соответствии с условием Брэгга [1, 4].

Первые шаги по созданию электронных микроскопов относятся к началу 30-х годов 20-го столетия. Прототип электронного микроскопа сконструировал Е. Раска в 1931–1932 годах, а уже в конце 1939 года электронные микроскопы были использованы в практике исследований веществ. Микроскоп, созданный Борресом и Раска, явился прототипом приборов фирмы «Siemens». Конструкция Пребуса и Хиллера, описанная в 1939 году, стала прообразом микроскопа фирмы RCA. Примерно за 5 лет был налажен промышленный выпуск этих приборов. К 1950 году были созданы электронные микроскопы с гарантированным разрешением от 20 до 10 А.

С того момента электронная микроскопия прочно вошла в практику анализа многих научно-исследовательских учреждений.

7.2.1. Трансмиссионная электронная микроскопия

В применении к исследованию кристаллических веществ данный метод часто называют дифракционной электронной микроскопией. Наилучшее разрешение может быть достигнуто электронными микроскопами просвечивающего типа (трансмиссионными). Поэтому иногда используют термин трансмиссионной электронной микроскопии (ТЭМ).

Для формирования изображения в ТЭМ применяется монокинетический пучок быстрых электронов, ускоренный высоким напряжением (50–100 кВ или даже 1 МВ), которые фокусируются электронными линзами (электрическим или магнитным полем). Изображение объекта проецируется на флуоресцирующий экран или фотопластинку. Ход лучей в просвечивающем электронном и оптическом микроскопе практически идентичен, высокое разрешение ТЭМ достигается исключительно за счет короткой длины волны электронного луча. Чтобы электронный пучок прошел в микроскопе весь путь (до 100 см) без соударений, в колонне микроскопа применяется высокий вакуум (10^{-6} – 10^{-7} мм рт. ст.).

В формировании изображения в просвечивающем электронном микроскопе (ПЭМ) принимают участие только те электроны, которые при прохождении через объект рассеиваются на сравнительно малые углы. Поэтому важным условием для наблюдения является толщина объекта, которая не может превышать 100 нм, а обычно составляет от 20 до 30 нм.

Устройство микроскопа. Просвечивающий электронный микроскоп состоит из электронной пушки и системы электромагнитных линз, заключенных в вертикальную колонну с вакуумом $\sim 10^{-3}$ – 10^{-4} Па.

Оптическая схема ПЭМ аналогична таковой обычного светового микроскопа. Конденсорная линза «освещает» узким пучком электронов объект. Его изображение объективной и проекционной линзами в увеличенном масштабе переносится на экран.

Источником электронов является электронная пушка, расположенная в вакуумной камере. Она также используется в качестве осветительной системы. Электронная пушка состоит из трех основных элементов – катода, анода и находящегося между ними цилиндра, выполняющего функцию сетки (в лампе типа триода). Катод изготавливается из вольфрамовой нити. При разогреве катода в результате термоэлектронной эмиссии вблизи острия образуется облако электронов. Между катодом и анодом прикладывают высокое ускоряющее напряжение, под влиянием которого электроны устремляются от катода к аноду. В аноде имеется небольшое отверстие. Часть электронов попадает в него и устремляется вдоль колонны микроскопа.

Электроны, прошедшие в отверстие анода, испытывают влияние разного количества электромагнитных линз. Первая линза, которая встречается на пути электронов, называется конденсорной. Конструктивно конденсор может состоять из одной или чаще двух линз. Задача, стоящая перед конденсором, заключается в том, чтобы сфокусировать электроны на образце. Линзы конденсора позволяют сфокусировать на образце уменьшенное изображение источника электронов, которое может быть преобразовано в точку ~ 2 мкм. Это обеспечивает хорошее освещение исследуемого участка объекта. Малый телесный угол первичного электронного пучка обеспечивается конденсорными диафрагмами.

Первое изображение объекта (исследуемого образца) формируется в плоскости объективной линзы. В дальнейшем оно увеличивается еще два раза – в промежуточной и проекционной линзе. Последняя формирует конечное изображение объекта на флуоресцирующем экране микроскопа или на фотопластинке.

Проходя через объект, расположенный вблизи апертурной диафрагмы объективной линзы, электроны взаимодействуют с атомными остовами объекта и отклоняются от первоначального направления, т.е. рассеиваются. Рассеяние бывает упругим и неупругим. При упругом рассеянии скорость электронов меняется только по направлению, по величине остается постоянной. При неупругом рассеянии скорость электронов меняется и по величине и по направлению. При этом часть энергии затрачивается на возбуждение и ионизацию электронов в атомных остовах объекта. Доля упругого рассеяния повышается с увеличением номера гомосоединения в таблице Менделеева.

Электроны, пройдя через объект, после рассеяния в нем имеют вид расходящегося пучка. В задней фокальной плоскости объектива устанавливается сменная апертурная диафрагма с набором отверстий диаметром от 10 до 50 мкм. Электроны, рассеянные на угол, который больше апертурного объективной линзы, поглощаются в толще материала этой диафрагмы и в дальнейшем в формировании изображения на экране микроскопа участия не принимают. Это позволяет получать резкое, контрастное изображение объекта, и чем меньше диаметр апертурной диафрагмы, тем более контрастным оно будет.

Следовательно, чем высшей рассеивающей способностью обладает точка объекта, тем больше электронов будет рассеяно на угол, превышающий апертурный объективной линзы, и тем меньше \bar{e} примет участие в формировании изображения на экране микроскопа. Таким образом, если некоторый участок исследуемого объекта обладает высокой рассеивающей способностью, то тем более темным будет его изображение.

Фокусировка осуществляется путем модифицирования фокусного расстояния объективной линзы, которое выполняется изменением силы тока в обмотке. Смещая первичный электронный пучок относительно апертурной диафрагмы так, чтобы через нее проходили только рассеянные электроны, получают темнопольное изображение объекта. Тогда участки объекта, рассеивающие электроны, на экране микроскопа будут светлыми.

В плоскости изображения объективной линзы располагается подвижная селекторная (микродифракционная) диафрагма, с помощью которой можно получить микродифракционные картины от участков, выделенных ею. После установления селекторной диафрагмы уменьшают силу тока в промежуточной линзе до такой величины, при которой её предметная плоскость совпадает с задней фокальной объективной линзы. Апертурную диафрагму уводят в сторону. В результате на экране

микроскопа фиксируется дифракционная картина от выбранного селекторной диафрагмой участка образца.

Для проведения металловедческих и металлофизических исследований обычно используют микроскопы с ускоряющим напряжением 100–200 кВ. В зависимости от типа объекта (плотности материала) такие приборы позволяют просматривать образцы толщиной ~ 0,2–0,6 мкм. Существуют высоко- и сверхвысоковольтные ЭМ с ускоряющим напряжением 400, 500, 1 000, 1 500 и даже 3 500 кВ. Они позволяют исследовать металлические объекты толщиной до нескольких микрометров. В настоящее время перспективными считаются микроскопы с ускоряющим напряжением 500 кВ и более с разрешением порядка 0,1–0,2 нм, снабженные электроннооптическими системами для сканирования электронного луча и разнообразными приставками для исследования динамики происходящих процессов в образцах и проведения высоких локального и чувствительного химического анализа.

Увеличение и разрешение просвечивающих электронных микроскопов. Обычно усиление, обеспечиваемое ПЭМ, составляет ~ 200–300 000 раз. Выбор увеличения зависит от размера и характеристик изучаемых деталей объекта. Если желательно обеспечить разрешение мелких деталей, нужно использовать высокое усиление.

Увеличение может быть легко откалибровано с помощью специальных реплик, изготовленных с эталонных сеток. Эти сетки поставляют фирмы-изготовители электронных приборов. Получая фотографии тест-объекта при разных значениях токов электромагнитных линз, можно построить калибровочную зависимость, с помощью которой определяют усиление прибора.

Типичная калибровочная зависимость для просвечивающего электронного микроскопа справедлива только для конкретного прибора и только для данного ускоряющего напряжения, при котором эту калибровку осуществляли.

Использование высоких увеличений позволяет разрешить линии или точки, расположенные близко друг к другу с такой степенью, что они воспринимаются глазом как отдельные детали. Теоретическая разрешающая способность любого оптического прибора имеет величину порядка длины волны излучения, используемого для освещения объекта. Для стокиловольтного электронного микроскопа длина волны электронов составляет 0,037 Å. Однако, из-за наличия дефектов электронной оптики (хроматической и сферической абберации, астигматизма) реальная разрешающая способность электронных микроскопов на 2–3 порядка хуже

теоретической. Тем не менее, просвечивающая электронная микроскопия дает возможность получить изображения с высоким разрешением, вплоть до атомного ($\sim 0,1$ нм). На электронных микроскопах японской фирмы JEOL методом прямого разрешения удалось напрямую «увидеть» атомы таких металлов, как медь и золото. В частности, атомная структура золота наблюдалась на пленке толщиной ~ 10 нм. Дальнейшее усиление изображения без роста разрешения не дает новой информации об объекте.

Увеличение апертуры обеспечивает улучшение разрешения. Однако использование большой апертуры при очень сильном умножении уменьшает глубину резкости. Таким образом, теоретически использование меньших ускоряющих напряжений и минимальных значений апертуры улучшает качество изображения, т.е. обеспечивает хороший контраст, большую глубину резкости и хорошее разрешение.

Контраст и формирование изображения. В случае исследования аморфного вещества возникновение контраста проекции на экране электронного микроскопа связано с диффузным рассеянием электронов. Чем толще слой вещества и больше рассеивающая способность его атомных остовов (т.е. чем выше порядковый номер элемента в таблице Менделеева Z) или значительнее его плотность, тем шире диапазон углов, в котором происходит рассеяние электронов.

Для повышения разрешающей способности электронного микроскопа апертура объектива ограничивается специальной апертурной диафрагмой, которую устанавливают возле задней фокальной плоскости объектива.

В формировании изображения участвуют только те электроны, которые попадают в отверстие апертурной диафрагмы. Если в результате рассеяния часть электронов отклонилась на большие углы и не попала в отверстие апертурной диафрагмы, то интенсивность электронного пучка, участвующего в формировании изображения ослабевает. Поэтому отображение соответствующего участка на экране микроскопа будет более темным.

При исследовании более толстых и плотных объектов в значительной степени проявляется рассеяние электронов. Следовательно, через отверстие апертурной диафрагмы проходит меньшее количество электронов. Это означает, что изображение толстых объектов будет более темным, чем тонких.

Если объект имеет участки одинаковой толщины, но различной плотности, то на них рассеяние электронов будет проявляться также в различной степени. Чем плотнее участок, тем сильнее в нем рассеиваются электроны, тем более темным он выглядит на экране.

В кристаллическом образце на контраст изображения будут совместно влиять диффузное и дифракционное рассеяние. В общем случае углы дифракции превышают апертурный угол объектива, поэтому в светлопольном изображении при прочих равных условиях кристаллические участки кажутся более темными, чем аморфные. Поликристаллические вещества в зависимости от ориентации по отношению к электронному пучку могут иметь сильно отличающуюся яркость изображения отдельных участков (зерен).

Условия отражения электронов могут измениться из-за изгибов фольги или локальных нарушений кристаллической решетки возле дефектов, например возле дислокаций. Изгибы кристаллической фольги приводят к тому, что в некоторых ее участках будет точно выполняться условие Вульфа–Брегга (формула 5.1). В светлопольном изображении эти участки будут иметь вид темных полос изгибных экстинкционных (потухающих, угасающих) контуров. В случае исследования кристалла переменной толщины (например, у края фольги) могут наблюдаться толщинные экстинкционные контуры, связанные с интерференцией электронов.

Дифракционным контрастом изображения можно управлять с помощью контролируемого наклона объекта вокруг любой заданной оси. Эта операция осуществляется специальными гониометрическими приборами, обеспечивающими азимутальный поворот вещества на любой угол вокруг линии, параллельной оптическому стержню микроскопа и наклон на угол до $20\text{--}40^\circ$ вокруг оси, расположенной в плоскости образца.

Яркость изображения пропорциональна ускоряющему напряжению, обратно пропорциональна номеру гомоядерного соединения и толщине фольги. Интенсивность изменяется также с углом наклона образца, поскольку он определяет эффективную толщину в направлении прохождения электронного пучка.

Контраст изображения можно улучшить путем уменьшения апертуры объективной линзы. Теоретически это должно приводить к потере разрешающей способности микроскопа. К улучшению контраста также приводит снижение ускоряющего напряжения.

Если в качестве объектов исследования используются реплики, то в этом случае усилению контраста способствует напыление реплики хромом, платиной, палладием или сплавом золото-палладий.

Резкость изображения в значительной степени зависит от чистоты поверхности объекта. В большинстве микроскопов в колонне присутствуют молекулы углеводов. Они испаряются из масла диффузионного насоса и вакуумной смазки. Углеводороды адсорбируются

на поверхности образца и, разрушаясь под электронным лучом, образуют пленку полимеров. Из-за неё снижаются контраст и разрешение. Чтобы уменьшить данное влияние, следует использовать электронные пучки наименьшей интенсивности. Другим решением является применение азотных «ловушек», размещаемых как можно ближе к объекту. Азотная ловушка представляет собой сосуд, заполненный жидким азотом. На холодной поверхности такого устройства конденсируется примерно 9 % загрязняющих паров углеводородов.

Рассеяние электронов веществом. Образование дифракционной картины в электронном микроскопе. При прохождении электронов через вещество в ЭМ некоторые из них отклоняются от главного луча, рассеиваются в различных направлениях и под разными углами. Если вещество очень плотное и толстое, то из падающих электронов большая часть будет рассеяна. При этом углы рассеяния будут значительными по величине.

Каждый раз, когда на экране электронного микроскопа возникает изображение объекта, в задней фокальной плоскости объектива возникает дифракционная картина. При её образовании лучи, выходящие из одной точки образца, фокусируются в плоскости первого изображения. Так излучение, идущее из точки *A*, сходится в (•) *B* первого увеличенного изображения. Лучи, сформировавшиеся в точке *C* суммируются в (•) *D*. Излучения, рассеянные в одном и том же направлении, сфокусируются в задней фокальной плоскости объективной линзы, т.е. лучи *P* и *N* сойдутся в точке *V*. Нерассеянные одинаково направленные излучения *R* и *S* сфокусируются в (•) *W*.

Делаем выводы: лучи, рассеянные, во-первых, одной и той же точкой, сфокусируются в плоскости первого изображения; во-вторых, образцом в одном и том же направлении – в задней фокальной плоскости объективной линзы. Последнее изображение называется дифракционной картиной.

Если исследуется поликристаллический образец, то на электронограмме наблюдаются рефлексы, имеющие форму концентрических окружностей.

В случае исследования монокристаллического образца электронограмма выглядит в виде совокупности регулярно расположенных пятен. Эти дифракционные максимумы возникают на фоне диффузного рассеяния вблизи центрального пятна. Причина их появления связана с тем, что при прохождении электронов через кристаллический образец электронные волны, рассеянные параллельными плоскостями решетки определенной

ориентации оказываются в фазе и взаимодействуют, усиливая друг друга. Электронные волны, рассеянные плоскостями решетки любой другой ориентации, оказываются не в фазе и при взаимодействии ослабляют друг друга. От этих рассеянных электронов никаких дифракционных максимумов не образуется.

Ориентация серий плоскостей решетки с межплоскостным расстоянием d , при которой будет происходить дифракция электронов с образованием дискретных рефлексов в виде пятен или колец, определяется известным законом Вульфа-Брэгга (5.1). Дискретные дифракционные пятна или кольца образуются только в том случае, если падающие электроны рассеиваются атомными плоскостями, расположенными по отношению к падающему лучу под углом θ , удовлетворяющему закону Брэгга. Если при прохождении лучей закон Брэгга не выполняется, то рассеянные электронные волны при взаимодействии будут ослаблять друг друга. Следовательно, на электронограмме вокруг центрального пятна появится только фон слабого диффузного рассеяния. Но в действительности в кристалле всегда найдется несколько плоскостей, расположенных под углом Брэгга по отношению к падающему лучу. Следовательно, в электронограмме от кристаллического объекта всегда будут иметься дискретные рефлексы. Общий термин «рефлекс» часто используется для обозначения как дифракционных пятен, так и дифракционных колец.

Применение метода трансмиссионной электронной микроскопии оказало решающее влияние на формирование современных представлений о механизмах фазовых превращений, о строении границ зерен и межфазных поверхностей, о процессах пластической деформации, полигонизации, рекристаллизации, радиационных повреждениях и о многих других процессах и явлениях, составляющих основу современного материаловедения.

К числу недостатков ПЭМ относят сложность приготовления образцов и возможность ошибок в определении структуры.

7.2.2. Растровая и сканирующая электронная микроскопия

Растровый электронный микроскоп (РЭМ) формирует изображение объекта при сканировании его поверхности электронным зондом. Это один из наиболее универсальных и перспективных приборов для исследования структурного состояния материалов на макро-, мезо- и микромасштабных уровнях. В настоящее время по темпам развития и количеству моделей РЭМ опережает просвечивающие электронные микроскопы (ПЭМ) [1, 4].

Растровая электронная микроскопия занимает промежуточное положение между световыми и просвечивающими методами. Не следует рассматривать все виды микроскопов как конкурирующие приборы. Скорее они дополняют друг друга и наиболее перспективно комплексное их использование в различных исследованиях.

РЭМ имеет высокую разрешающую способность и большую глубину фокуса в сочетании с наглядностью изображения (во вторичных электронах). Это дает возможность исследовать объекты с ярко выраженным рельефом поверхности. При работе с растровым микроскопом исключается длительная и кропотливая работа по подготовке препарата (реплики, ультратонкие срезы и др.), а также простота изменения увеличений от малых до больших, что обеспечивает высокие производительность и прицельность исследования, исключает артефакты (ошибки).

Данным методом можно проводить комплексное исследование поверхности материала для оценки пространственного распределения эластичности, магнитных, электрических, оптических и химических параметров. Имеется также возможность проведения рентгеноспектрального и катодолюминесцентного анализов, электронной спектрометрии, дифракционных эффектов и т.д.

Выполнение исследований в статическом и динамическом режимах (технические возможности) позволяет успешно изучать непосредственно образец в камере микроскопа при различных воздействиях (нагрев, охлаждение, сжатие, ионное травление, агрессивность среды), т.е. в процессе деформации, развития разрушений. Электронно-зондовая система и поточечный принцип формирования изображения более гибкие, чем традиционная оптическая система ПЭМ. Она позволяет использовать микроЭВМ для автоматизации количественного анализа изображения и обработки результатов измерений.

К недостаткам РЭМ можно отнести высокую стоимость, ограниченную разрешающую способность, невозможность выявления

структуры внутри образца, отсутствие цветного изображения, необходимость помещения образца в вакуум, радиационные повреждения некоторых материалов в процессе исследования, затруднения при изучении диэлектриков (электризация, приводящая к неуправляемой эмиссии электронов).

Подготовка образцов для исследования на растровом электронном микроскопе достаточно проста, однако следует соблюдать определенные требования, связанные с особенностями метода. Большие размеры образца, возможность вращения и перемещения его в камере микроскопа на значительные расстояния (до 5 см) делают РЭМ незаменимым инструментом для исследования поверхностей, морфологии надмолекулярных образований в кристаллических и аморфных веществах.

Габариты образцов ограничены размером сменных объектодержателей, которыми оснащен прибор. В большинстве используемых в настоящее время РЭМ диаметр объектодержателей составляет 20 мм, высота не более 10 мм. Могут быть исследованы образцы любых меньших размеров, в том числе менее 1 мм (микронная проволока, лента, порошки и др.)

При резке образцов для исследования на РЭМ под требуемый размер (так, например, образцы после испытаний на ударную вязкость требуется отрезать до высоты 10 мм) необходимо избегать нагрева и загрязнений исследуемой поверхности. В этом случае поверхность, подлежащая исследованию, тщательно закрывается фольгой. Во избежание нагрева резка производится медленно, с остановками, применяется охлаждение водой или эмульсией. После резки следы эмульсии или влаги удаляются, затем фольга снимается, образец промывается в спирте или ацетоне и обдувается сжатым воздухом до полного удаления жидкости. Наличие загрязнений на поверхности изломов неблагоприятно влияет на вторичную эмиссию, вносит искажения при формировании изображения. Некоторые посторонние частицы, заряжаясь пучком электронов, отклоняют его. Наличие окисной пленки существенно снижает разрешение деталей изображения. Рекомендуется, так же как в ПЭМ, исследовать изломы непосредственно после разрушения.

Образцы в объектодержателе закрепляют специальным электропроводящим клеем. При их недостаточном контакте изображение значительно ухудшается.

Особенности растрового электронного микроскопа. Прибор включает следующие основные узлы: катод, испускающий электроны, электромагнитные линзы для сбора излучения, детектор электронов и

систему электроники для формирования изображения, а также вакуумную автоматизированную систему и устройства точной механики (шлюзы, держатели образцов, разнообразного механического воздействия на образцы и т.д.). Электроны фокусируются в тонкий электронный зонд диаметром менее 10 нм, которым поверхность образца построчно сканируется. При взаимодействии узкого электронного пучка с поверхностью образца он испускает излучение видимого и рентгеновского интервала, приводящее к обратному рассеянию. Прибор позволяет получать объемное изображение объекта, поразительно сходное с таковым при освещении светом и наблюдении глазом, так как испускаемые вторичные электроны достигают детекторной системы по кривым траекториям, воспроизводя изображение даже тех частей объекта, которые находятся «в тени» [1].

В РЭМ можно получить усиление от $\times 5$ до $\times 240\,000$, но для фрактографических исследований максимальное увеличение не превышает обычно $\times 30\,000$. Разрешающая способность РЭМ примерно 100 Å. Глубина фокуса в 300 раз больше, чем светового микроскопа и составляет более 1 000 мкм при усилении $\times 1000$ и около 10 мкм при увеличении $\times 10\,000$. Образцы можно наклонять более чем на 45° в любом направлении, не изменяя фокусировки. Рабочее расстояние от объективной линзы до образца составляет обычно от 10 до 25 мм.

Принципиальная схема растрового микроскопа, используемого во фрактографических исследованиях: электронно-оптическая система включает электронную пушку, электромагнитные линзы, отклоняющие диафрагмы и катушки. Электронная пушка, являющаяся источником электронов, состоит из катода, фокусирующего электрода и анода. Анод заземлен, а катод и фокусирующий электрод соединены с источником высокого напряжения (обычно 10–30 кВ, иногда $\approx 1,5$ кВ). При использовании электронных пушек из тонкой вольфрамовой проволоки пучок электронов создается за счет термоэмиссии. Электронные пушки с катодами из острозаточенных стержней гексаборида лантана, окруженных нагревательной спиралью, и автоэмиссионные пушки с холодным катодом имеют большую яркость и меньший эффективный размер катода, однако стабильность получаемого пучка обеспечивается только при высоком и сверхвысоком вакууме.

Эмитированные катодом электроны ускоряются и формируются в пучок, проходящий через диафрагму, конденсорные линзы и объективную линзу, которые существенно уменьшают изображение источника электронов, фокусируя его на поверхность образца.

Внутри объективной линзы находятся две пары отклоняющих катушек, которые соединены с генератором развертки, обеспечивающим синхронную развертку электронного зонда и луча электронно-лучевой трубки в квадратный растр. Развертка осуществляется в двух взаимно перпендикулярных направлениях, число строк в кадре составляет от 500 до 1 000. Применяют быструю развертку (как в телевизионной системе) и медленную. Время сканирования изменяется от нескольких секунд (при визуальном наблюдении) до минут (при фотографировании). Стигматор используют для коррекции астигматизма, вызванного асимметрией магнитного поля линзы.

Разрешающая способность РЭМ определяется диаметром электронного зонда (чем меньше диаметр, тем больше разрешающая способность микроскопа), который в свою очередь зависит от электронной оптики, размера кончика катода, эмитирующего электроны, тока электронного пучка и ускоряющего напряжения.

Когда на поверхность излома попадает сфокусированный пучок первичных электронов, возникает несколько сигналов: эмитируются отраженные и вторичные электроны, катодолюминисценция и рентгеновское излучение, часть потока электронов проходит через образец, а часть поглощается. С точки зрения фрактографии наибольший интерес представляют вторичные электроны и упругоотраженные (электроны, рассеянные в обратном направлении).

Электроны, покидающие поверхность образца, улавливаются детектором или коллектором, и соответствующий сигнал усиливается и используется для управления яркостью пятна электроннолучевой трубки. Оно отражает интенсивность сигнала, возникающего в соответствующей точке на образце при взаимодействии с электронным зондом. Изображение создается путем подключения сканирующего генератора к отклоняющим катушкам в колонне электронного микроскопа и к отклоняющим пластинам принимающей электроннолучевой трубки. Отклоняемый пучок электронов образует растр на поверхности излома, который на электроннолучевой трубке демонстрируется при большем увеличении. Яркость (контраст) изображения, сформированного по точечному принципу, модулируется сигналом, зависящим от количества электронов, покидающих поверхность излома в каждый момент. Использование электроннолучевых трубок с длительным послесвечением делает возможным визуальное наблюдение всего изображения.

Во фрактографических исследованиях обычно используются вторичные и отраженные электроны. Предпочтение почти всегда отдается

вторичным, потому что они обеспечивают лучшее разрешение, а также позволяют изучать затененные участки образцов, находящихся вне прямой видимости детектора. Однако в некоторых случаях целесообразно пожертвовать разрешающей способностью для улучшения контраста изображения, особенно для гладких образцов при небольших увеличениях. Это достигается при использовании режима работы РЭМ в отраженных электронах. Отраженные электроны обладают высокой энергией, большой скоростью и движутся по прямолинейным траекториям от образца к детектору, вызывая «теневые» эффекты и, следовательно, высокий контраст изображения. Режиму работы в отраженных электронах присуще значительное снижение разрешающей способности. Отраженные электроны генерируются в образце на глубине до 300 Å. Благодаря рассеянию внутри образца, эффективный диаметр зоны генерации (испускания) отраженных электронов намного больше, чем диаметр электронного зонда. В тоже время вторичные электроны обладают энергией около 20 эВ, но не более 50 эВ, которой достаточно для выхода из поверхностного слоя толщиной 100 Å. Таким образом, поверхностный слой толщиной 100 Å служит источником вторичных электронов, которые могут достигать детектора. Разница в величине областей генерации этих двух типов электронов обуславливает различия в получаемой разрешающей способности.

Относительное количество вторичных и отраженных электронов, улавливаемых детектором, регулируется напряжением смещения на детекторе. Типичный детектор вторичных электронов состоит из цилиндра Фарадея (заземленный металлический экран, полностью защищающий внутреннее пространство от посторонних электростатических влияний) с сеткой, к которой приложено напряжение смещения в интервале (+250) ÷ (-30) В. Положительное напряжение служит для сбора вторичных электронов (с низкой энергией и скоростью), но не влияет на траекторию отраженных электронов. При повышении напряжения смещения захватывается более значительное количество вторичных электронов (ВЭ). Если напряжение смещения сделать отрицательным, то ВЭ не достигают детектора, а улавливаются только отраженные электроны. Минимального попадания в детектор отраженных электронов можно достичь наклоном его на угол, при котором прямолинейная траектория электронов не проходит внутри коллектора.

Электроны, проходящие через сетку коллектора, ускоряются до такой степени, что их энергия становится достаточной для активации сцинтиллятора и образования светового излучения. Световод,

присоединенный к сцинтиллятору, передает световое излучение к фотоумножительному устройству, где оно преобразуется в электрические сигналы, используемые для модуляции яркости электроннолучевой трубки. Хотя детектор вторичных электронов также может быть использован для сбора отраженных электронов (путем передвижения и изменения напряжения смещения на сетке), более эффективно применение двух отдельных детекторов.

Конечное изображение обычно получают с помощью одной или двух электроннолучевых трубок: одна предназначена для визуального наблюдения объекта, а другая – для проведения фотосъемки. Первая обеспечивает осмотр излома и выбор увеличения для исследования определенной области излома и имеет высокую скорость развертки, небольшое число строк и длительное послесвечение. Регистрирующая электроннолучевая трубка обладает коротким послесвечением, большим числом строк и медленной разверткой, что обеспечивает высокое качество снимка. Фотосъемку производят на обычную фотопленку. Наличие двух электроннолучевых ламп обеспечивает эффективную работу растрового электронного микроскопа.

Одним из основных назначений растровой электронной микроскопии является анализ поверхностей разрушения материалов при приложении различных внешних нагрузок.

В любом изломе испытуемого образца или конкретной детали можно выделить очаг разрушения, зону зарождения трещины, зону развития трещины и зону долома. Участок излома, в котором произошло зарождение трещины, называют очагом разрушения. Участок излома, прилегающий к очагу зарождения трещины, называют зоной зарождения трещины. Участок излома, находящийся вдали от очага зарождения трещины, называют зоной развития трещины. Участок излома, прилегающий к окончанию трещины у поверхности, противоположному очагу зарождения трещины, называют зоной долома. Утяжка излома оценивается величиной максимальной деформации по двум боковым плоскостям, параллельным направлениям приложенного усилия. Различают трещины первичные, распространяющиеся из очага разрушения и образующие поверхность разрушения, и вторичные, распространяющиеся из отдельных центров разрушения, расположенных на поверхности излома. Поверхность излома характеризуется наличием следующих элементов: фасетки скола, ямки, ступеньки, ручьи, язычки и гребни отрыва. Для описания микростроения изломов используются следующие понятия.

Скол – механизм хрупкого разрушения, при котором происходит разделение металла по плоскостям, совпадающим с кристаллографическими плоскостями зерен (внутризеренный скол) или плоскими участками границ зерен (межзеренный скол). Характеризуется поверхностью разрушения, состоящей из фасеток, соизмеримых с размерами зерен и практически не имеет признаков пластической деформации.

Квазискол – механизм внутризеренного квазихрупкого разрушения, характеризующийся разделением металла по плоскостям, не совпадающим с кристаллографическими плоскостями зерен. Характеризуется поверхностью разрушения, состоящей из фасеток, имеющих размеры меньше размеров зерен, со слабо выраженными признаками локальной пластической деформации.

Слияние микропустот – механизм внутризеренного или межзеренного вязкого разрушения, характеризующийся разделением металла путем зарождения, роста и слияния микропор при пластическом течении металла. Характеризуется поверхностью разрушения, имеющей ямочный микрорельеф с разной степенью развития ямок и значительной пластической деформацией всей поверхности. По связи с элементами структуры изломы делятся на внутризеренные и межзеренные.

Поскольку деформирование и введение модификаторов влияет на размеры, форму и взаимное расположение частиц, это может быть использовано для исследования неоднородного поля микронапряжений (микрдеформаций) в материале при сжатии, изгибе, поперечном отрыве и межслойном сдвиге. Определение неоднородных микрополей напряжений состоит из нескольких стадий:

- препарирование поверхностей разрушения механически испытанного образца с обязательным выявлением сверхтонкой структуры вещества (матрицы в композите) для исследования в растровом электронном микроскопе. Рекомендуется химическое или ионное травление исследуемой поверхности с последующим нанесением тонкого слоя (10–15 нм) токопроводящего покрытия (золото) методом ионного напыления;

- регистрация фрактографических картин препарированного образца на фотопленке, видеокассете или в памяти компьютера. Режим (величина высокого напряжения, тип электронного изображения и др.) и способ регистрации выбираются в зависимости от природы и рельефа поверхности;

– анализ микрополей деформаций с применением компьютерной и мультифрактальной обработки изображения для выявления особенностей фрактографических картин и построения графической или математической моделей микрополей напряжений.

Таким методом можно регистрировать протекание локальных процессов разрушения материалов от знакопеременных напряжений, оценивая частоту их колебаний и профиль волны.

Длительное время растровые приборы значительно уступали ЭМ просвечивающего типа в разрешении, однако благодаря успехам вакуумной техники и созданию катодных пушек нового типа в настоящее время для рутинных работ используются приборы с разрешением 5–10 нм, и имеются сообщения о создании микроскопов с разрешением 2 нм.

Сканирующая зондовая микроскопия (СЗМ) это одна из новейших областей научных исследований веществ. Она позволяет анализировать морфологию поверхности и локальные свойства любого твердого тела с высоким пространственным разрешением.

Началось все с того, что первый из семейства зондовых микроскопов был сконструирован швейцарскими учеными Гердом Биннигом и Генрихом Рорером в 1981 году [14, 20]. В 1986 году Нобелевская премия по физике была присуждена этим ученым за работы по исследованию туннельного тока и использованию данного явления при разработке сканирующих зондовых микроскопов нового типа. Относительно недавно начат серийный выпуск этих микроскопов, в том числе и в России (1996 г.) компанией «НТ-МДТ» (г. Зеленоград).

В данный момент СЗМ – это уже широко известный и используемый метод исследования твердых веществ и материалов. Развитие сканирующей зондовой микроскопии служит основой создания новых методов в нанотехнологии – формировании структур с нанометровыми масштабами.

Совместно учеными нашей страны и Германии создан электронный сканирующий туннельный микроскоп (ЭСТМ), разрешающая способность которого доведена до такого уровня, что например, хорошо видны отдельные частицы полимерной матрицы композита.

Полностью новая экзотическая методика была принята после визуализации атомарной структуры поверхности ряда материалов и, в частности, реконструированной поверхности кремния.

За достаточно короткое время после появления ЭСТМ в практике научных исследований были сконструированы силовые микроскопы: атомный, магнитный, электрический и многие другие, работающие по

тому же принципу, объединяемые в общую группу и получившие название сканирующих зондовых микроскопов. В настоящее время зондовая микроскопия – это бурно развивающаяся область техники и прикладных научных исследований.

Автором пособия по СЗМ дано частичное представление об основных этапах развития этого метода в хронологической последовательности, которое без изменения приводится здесь [20].

1981 г. – G. Binnig, H. Rohrer. – Сканирующая туннельная микроскопия. Атомарное разрешение на проводящих образцах.

1982 г. – D.W. Pohl. Сканирующий ближнепольный оптический микроскоп. Разрешение 50 нм в оптическом изображении поверхности.

1984 г. – J.R. Matey, J. Blanc. – Сканирующий емкостной микроскоп. Реализовано разрешение 500 нм в емкостном изображении.

1985 г. – C.C. Williams, H.K. Wickramasinghe. Сканирующий тепловой микроскоп. Разрешение 50 нм в тепловом изображении поверхности.

1986 г. – G. Binnig, C.F. Quate, Ch. Gerber. Атомно-силовой микроскоп. Атомарное разрешение на непроводящих (и проводящих) образцах.

1987 г. – Y. Martin, H.K. Wickramasinghe. Магнитно-силовой микроскоп. Разрешение 100 нм в магнитном изображении поверхности;

– C.M. Mate, G.M. McClelland, S. Chiang. Микроскоп на силах трения. – Изображение латеральных сил на атомных масштабах;

– Y. Martin, D.W. Abraham, H.K. Wickramasinghe. Электросиловой микроскоп. Детектирование единичных зарядов на поверхности образцов;

– D.P.E. Smith, D. Kirk, C.F. Quare. Неупругая туннельная СТМ спектроскопия. Регистрация фононных спектров молекул в СТМ.

1988 г. – W.J. Kaiser. Микроскоп на основе баллистической эмиссии электронов. Исследование барьеров Шоттки с нанометровым разрешением;

– J.H. Coombs, J.K. Gimzewski, B. Reihl, J.K. Sass, R.R. Schlittler. Инвертированный фотоэмиссионный микроскоп. Регистрация спектров люминесценции на нанометровых масштабах.

1989 г. – K. Takata, T. Hasegawa, S. Hosaka, S. Hosoki, T. Komoda. Ближнепольный акустический микроскоп. Низкочастотные акустические измерения с разрешением 10 нм;

– R. Moller, A. Esslinger, B. Koslowski. Сканирующий шумовой микроскоп. Регистрация туннельного тока без приложения напряжения.

– Y. Manassen, R. Hamers, J. Demuth, A. Castellano. Сканирующий микроскоп, регистрирующий прецессию спина. Визуализация спинов в парамагнетике с разрешением 1 нм;

– P. Hansma, B. Drake, O. Marti, S. Gould, C. Prater. Сканирующий микроскоп на ионной проводимости. Получение изображения поверхности в электролите с разрешением 500 нм;

– O.E. Husser, D.H. Craston, A.J. Bard. Сканирующий электрохимический микроскоп.

1990 г. – C.C. Williams, H.K. Wickramasinghe. Микроскоп, регистрирующий изменения химического потенциала;

– R.J. Hamers, K. Markert. СТМ, регистрирующий фото-э.д.с. Регистрация распределения фото-э.д.с. с нанометровым разрешением.

1991 г. – N. Nonnenmacher, M.P. O' Boyle, H.K. Wickramasinghe. Сканирующий зондовый микроскоп на методе Кельвина. Измерения поверхностного потенциала с разрешением 10 нм.

1994 г. – F. Zenhausern, M.P. O' Boyle, H.K. Wickramasinghe. Безапертурный ближнепольный оптический микроскоп. Оптическая микроскопия с разрешением 1 нм.

В мировой литературе до 2004 года наблюдалось практически полное отсутствие учебных изданий по методам сканирующей зондовой микроскопии на русском языке при большом количестве пособий на английском.

И вот появилось учебное пособие, в котором достаточно полно, грамотно и красочно изложены техника сканирующей зондовой микроскопии, включающая принципы работы всех элементов СЗМ, защиту их от внешних воздействий, формирование и обработку изображений, а также сами методы сканирующей зондовой микроскопии: туннельная; силовые: атомная, электрическая и магнитная; ближнепольная оптическая [14]. Вслед за этим еще одно, представляющее собой руководство по эксплуатации одного из современных приборов – сканирующего зондового микроскопа NanoEducator [20].

Оба эти пособия являются доступными в интернет-ресурсах, и поэтому и могут быть рекомендованы в качестве основной литературы при изучении данного метода исследования.

Туннельные микроскопы работают совершенно по иным принципам по сравнению с оптическими и электронными микроскопами. Тем не менее они также позволяют получить визуальное изображение исследуемой поверхности.

Важнейшим достоинством приборов является то, что они дают возможность обеспечить плавно перестраиваемое увеличение в диапазоне от 2 тысяч до 30 миллионов крат. Основным ограничителем при улучшении разрешающей способности является вибрация. Важно заметить, что, несмотря на такие высокие параметры, для работы микроскопа вообще не требуется вакуум. Вторым существенным обстоятельством является то, что прибор имеет малые размеры и помещается на обычном столе. Вес микроскопа российского производства СММ-2000Т составляет всего лишь 7,5 кг. Третьим значительным преимуществом приборов является их относительно невысокая цена (~ 5 тыс. долларов, модель СММ-2000Т).

Микроскоп выполняет функцию растрового и может заменить приборы типа профилометр. Получаемые кадры представляют собой трехмерный оцифрованный массив в памяти компьютера. Их можно визуально отобразить лазерным принтером. Они легко обрабатываются на компьютерах, пересылаются по электронной почте, помещаются в статьи и доклады, могут быть представлены в редакторах, работающих под Windows (Word, Corel Draw и другие).

Для проведения исследований используются плоские образцы небольших размеров (~ 20x20x5 мм). К образцу подводится датчик – острая платиновая игла (зонд). Рабочая часть острия имеет размеры порядка десяти нанометров. Характерное расстояние между иглой и поверхностью образцов в зондовых микроскопах составляет 0,1–10 нм. Между иглой и образцом прикладывается напряжение – около 1 В. При приближении иглы к образцу на расстояние около 10 Å возникает «туннельный ток», имеющий квантовую природу возникновения. Величина этого тока так сильно зависит от расстояния между иглой и образцом, что по величине тока расстояние можно определять с точностью до 0,1 Å.

При проведении исследований образец укрепляется на пьезодвигателе, который автоматически приближает образец к игле. Игла укреплена на пьезосканере, который обеспечивает перемещение иглы в плоскости образца (координаты X и Y) и имеет возможность подвода иглы на некоторую глубину (по координате Z) относительно образца. Если бы можно было исключить внешние вибрации, тогда пьезосканер обеспечивал бы точность перемещения иглы относительно образца 0,1 Å. При построчной развертке иглы в кадре, т.е. при ее сканировании координата Z регулируется так, чтобы значение туннельного тока оставалось постоянным. При этом константой будет и расстояние между иглой

и поверхностью образца. Все данные по координатам X , Y и Z накапливаются в компьютере. По окончании сканирования в компьютере остается трехмерный массив, являющийся «слепком» от рельефа поверхности образца.

Туннельной микроскопией можно осуществлять контроль качества прецизионных поверхностей, изучать процессы изнашивания, зарождения усталостных трещин, контролировать технологию нанесения тонких пленок [4]. Наряду с исследованием рельефа поверхности, зондовые микроскопы позволяют изучать её различные свойства: механические, электрические, магнитные, оптические и многие другие [14, 20].

Вопросы для самопроверки

1. Физические основы микроскопии.
2. Длина волны электромагнитного излучения и разрешающая способность микроскопа.
3. Волны Де Бройля. Взаимодействие электронов с веществом.
4. Отраженные электроны, УФ-, ИК- и рентгеновское излучение. Радиационный и термический распад вещества.
5. Оптическая микроскопия. Принципиальная схема микроскопа.
6. Оптическая микроскопия в проходящем и отраженном свете. Способы подготовки образцов. Варианты использования оптической микроскопии.
7. Просвечивающая электронная микроскопия. Зависимость разрешающей способности микроскопа от длины волны электрона.
8. Принципиальная схема электронного микроскопа. Электронный микроскоп с атомным разрешением (ультрамикроскопия).
9. Методы подготовки образцов. Тонкие пленки и срезы.
10. Метод реплик. Оттенение и контрастирование. Примеры использования электронной микроскопии в исследовании материалов и покрытий.
11. Электронная микроскопия для химического анализа.
12. Электроннозондовый рентгеноспектральный микроанализ.
13. Сканирующая электронная микроскопия.
14. Устройство электронного микроскопа. Подготовка образцов.
15. Области применения растровой электронной микроскопии. ЯМР-микроскопия.

8. Хроматография

8.1. Характеристика методов хроматографии

В 1903 году русским ботаником М.С. Цветом был открыт новый метод исследования веществ, который он назвал хроматографическим. В своей работе «О новой категории адсорбционных явлений и о применении их к биохимическому анализу» ученый отмечает: «...При фильтрации смешанного раствора через слой адсорбента пигменты рассматриваются в виде отдельных различно окрашенных зон. Подобно световым лучам в спектре различные компоненты сложного пигмента закономерно распределяются друг за другом в столбе адсорбента и становятся доступны качественному определению. Такой расцвеченный препарат я называю хроматограммой, а соответствующий метод анализа хроматографическим...» [1, 7, 12, 13].

Так как Цвет пропускал исследуемый раствор через столб адсорбента, находящегося в стеклянной трубке, то данный способ был назван колоночной хроматографией.

В научной литературе (энциклопедии, словари, справочники и т.д.) дано много определений хроматографии, которые отличаются лишь некоторыми словами и их перестановкой.

Наиболее правильно отражающее все функции метода – это следующее определение, приведенное в работе [12].

Хроматография – методы разделения и анализа смеси веществ, основанные на различной сорбции компонентов исследуемой системы (подвижной фазы) определенным сорбентом (неподвижной фазой). В зависимости от строения разделяемые компоненты в различной степени удерживаются той или другой фазами, поэтому они могут быть отделены друг от друга.

В 1938 г. Измайлов Н.А. с сотрудниками предложил проводить разделение смеси веществ на пластинке, покрытой тонким слоем адсорбента – тонкослойная хроматография, позволяющая выполнять микроанализ биологических веществ. Она основана на различии скоростей перемещения компонентов анализируемой пробы в плоском тонком слое сорбента при движении по нему растворителя (элюента) под действием капиллярных или гравитационных сил. Разделение в этом методе осуществляется посредством многократного пересечения молекулами вещества границы фаз, т.е. вследствие повторения акта распределения вещества между ПФ и НФ. ПФ и НФ – подвижная и неподвижная фазы (сорбент). Ее разновидность – бумажная хроматография [12].

В 1941 году А. Мартином и Р. Сингом была открыта распределительная хроматография, которая наиболее приемлема для анализа белков и углеводов. Она основана на различии в разделении компонентов пробы между двумя элементами системы, содержащей несмешиваемые жидкие фазы – подвижную и неподвижную, которая нанесена на твердый носитель. Компоненты смеси распределяются между жидкими фазами в соответствии с их сродством к ним.

В 1947 г была разработана ещё одна хроматографическая методика – ионообменная. Её основой является различная способность разделяемых ионов к обмену со специальным веществом, которое вводится в НФ, превращая ее тем самым в ионообменник.

И самой поздней, а именно, в 50-е годы 20-го века А. Мартином и американским ученым А. Джеймсом была открыта газожидкостная хроматография.

Любые варианты хроматографии, как бы они внешне не отличались друг от друга, имеют общий принцип: распределение компонентов смеси между двумя фазами, одна из которых неподвижна и имеет развитую поверхность (НФ), а другая (ПФ) – поток, фильтрующийся через неподвижный слой.

Хроматографические методы используют для решения следующих задач: разделение сложных смесей органических и неорганических соединений на компоненты (с помощью газовой хроматографии в нефтяных фракциях нашли около 600 индивидуальных веществ); очистка веществ от примесей (ионообменная хроматография позволяет удалять из воды минеральные соли); выделение из сложных смесей индивидуальных веществ, витаминов, канцерогенных составляющих и т.д.; концентрирование компонентов из сильно разбавленных растворов (удаётся извлекать соли рассеянных, редкоземельных и радиоактивных элементов, например, золото и уран из морской воды); определение идентичности объектов; исследование молекулярной структуры некоторых соединений; качественный и количественный анализ различных систем [7, 12].

Большинство хроматографических методов основано на том, что анализируемую смесь вместе с подвижной фазой пропускают через хроматографическую колонку. Компоненты разбираемой системы удерживаются неподвижной фазой: адсорбируются на поверхности твердого тела или растворяются в жидкости. Поэтому их продвижение по колонке становится медленнее, чем инертной ПФ. Если условия хроматографирования благоприятны для разделения, то каждый элемент связывается неподвижной фазой по-разному. В результате скорости

продвижения отдельных компонентов вдоль колонки будут неодинаковы, и, как и в опытах Цвета, каждый компонент образует свое «кольцо», и эти «кольца», или, как их называют, зоны, отдельно, одна за другой выйдут из колонки.

Механизм разделения смесей в колонке не зависит от того, находятся ли отдельные компоненты в газовой или жидкой фазе, хотя хроматографы, предназначенные для манипулирования с соответствующими состояниями, имеют разную конструкцию.

Хроматографические методы классифицируют по:

– агрегатному состоянию, в котором проводится разделение смеси на компоненты – газовая, газожидкостная и жидкостная. Этот признак является основным, так как природа элементарных актов сорбции – десорбции на твердой и жидкой фазах принципиально различна.

– механизмам разделения [здесь имеется в виду природа элементарного (единичного) акта взаимодействия] – адсорбционная, ионообменная, осадочная, распределительная, окислительно-восстановительная, адсорбционно-комплексобразовательная и др.;

– форме проведения процесса – колоночная, капиллярная, плоскостная (бумажная и тонкослойная) (рис. 8.1). Он в значительной степени определяет конструкцию хроматографа – прибора, в котором протекает процесс разделения пробы;

– режиму ввода пробы – фронтальная, вытеснительная и элюентная.

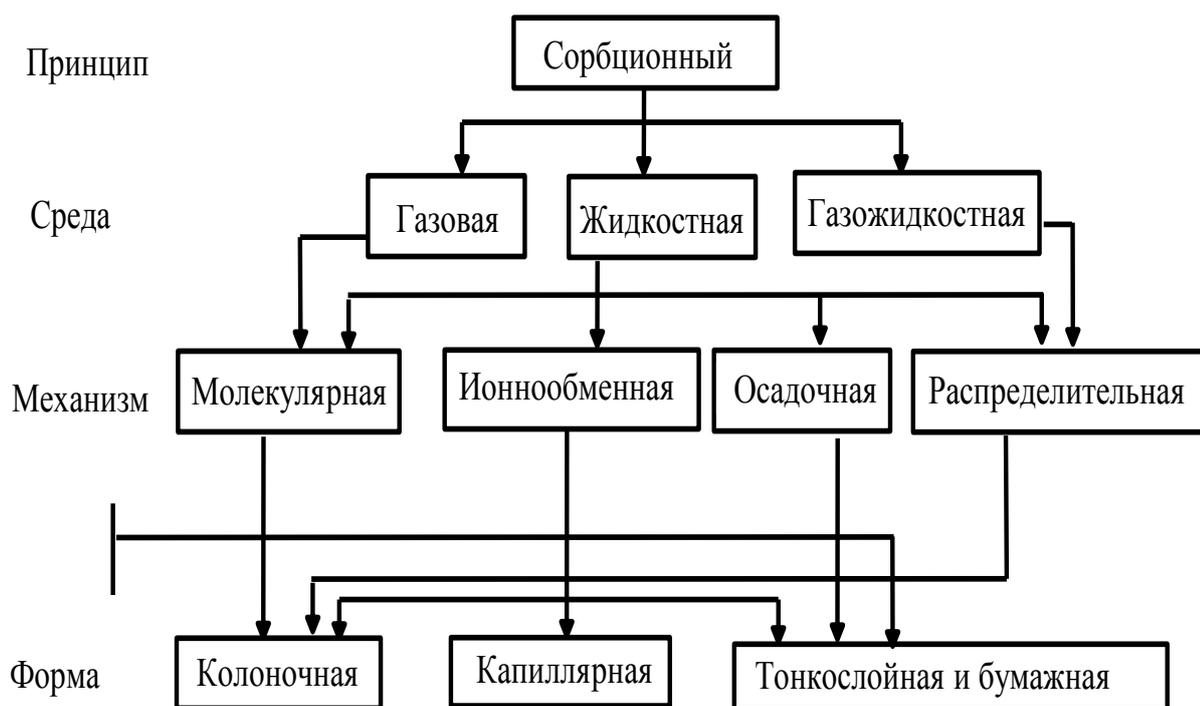


Рис. 8.1. Виды хроматографических процессов

Подвижной фазой являются газ, флюид или жидкость. По-видимому, в будущем будет также возможно использовать поток ионов или других заряженных частиц.

В качестве НФ используют вещества: твердые (адсорбент); жидкие, нанесенные на твердое тело (ТТ); газообразные, расположенные на поверхности ТТ, в том числе в его микропорах. Неподвижные фазы различаются по природе сорбционного взаимодействия с молекулами разделяемой смеси:

- концентрирование вещества на границе раздела фаз вследствие адсорбции;
- удержание вещества вследствие хемосорбции;
- избирательное растворение компонентов смеси – абсорбция;
- задержание одних растворенных веществ и пропускание других в зависимости от размеров и формы их молекул – молекулярные сита.

Адсорбционная хроматография. Неподвижная фаза представляет собой твердое вещество (адсорбент), на активных центрах которого сорбируются молекулы определяемых веществ. Разделение может быть основано на различиях их полярностей: чем полярнее вещество, тем сильнее оно адсорбируется на НФ и дольше задерживается на ней.

Распределительная хроматография. В данном случае неподвижная фаза – текучее вещество, нанесенное на твердый носитель или химически связанное с ним. Компоненты смеси, пропускаемой через колонку, разделяются вследствие разной растворимости в НФ. Как в газовой, так и в жидкостной распределительной хроматографии используют неподвижные фазы с разной полярностью и другими химическими свойствами, от которых зависит растворимость определяемых веществ. В равновесных условиях различие в растворимости приводит к неодинаковому соотношению концентраций в обеих фазах, определяемому коэффициентом распределения. Выбирая смеси для разделения методом распределительной хроматографии, можно ориентироваться на уже известные системы разъединения, применяемые при экстракционном дроблении. Более полярный компонент системы обычно наносят на носитель, а менее – служит элюентом. Методом распределительной хроматографии целесообразнее всего проводить разделение соединений, полярность которых слишком велика, чтобы их можно было разъединить с помощью адсорбционного хроматографического способа. Однако этим методом можно разделить и неполярные вещества, например многоядерные ароматические углеводороды. Анализ пластификаторов, неионогенных поверхностно-активных веществ можно провести как с

помощью распределительной, так и адсорбционной хроматографии. Одна из разновидностей данного метода – газожидкостная хроматография (ГЖХ) с жидкой неподвижной фазой и газовой подвижной.

Ионообменная хроматография. Неподвижная фаза – ионит – твердое, практически нерастворимое в воде и органических растворителях вещество, содержащее ионогенные функциональные группы, способные участвовать в реакции ионного обмена с присутствующими в ПФ, и характеризуемый различными константами ионообменного равновесия по отношению к компонентам разделяемой смеси. Для расчленения анионов (органических кислот, аминокислот или хлорид-, сульфат-ионов) используются аниониты, содержащие аминогруппу или четвертичный аммоний. В состав катионитов, применяемых при делении катионов (аминокислот или ионов металлов), входят карбоновые или сульфокислоты. Применяется в анализе природных и сточных вод, атмосферных осадков, газовых выбросов, технологических растворов и материалов, фармацевтических препаратов, биологических жидкостей, продовольствия и др. Анализируемыми объектами могут быть жидкие, твердые и газообразные образцы (в последнем случае требуется соответствующая подготовка пробы). Метод может применяться для определения как малых, так и высоких концентраций ионов.

Разделение оптически активных веществ. Многие оптически активные (хиральные) соединения (например, биологические молекулы, лекарственные вещества) обладают весьма ценными свойствами, однако последние часто бывают присущи только одному из изомеров. Разделить энантиомеры (зеркальные изомеры) традиционными хроматографическими методами не удается, поскольку они обладают идентичными физическими и химическими свойствами, если не считать способности по-разному вращать плоскость поляризации света и взаимодействовать с другими хиральными соединениями. Последнее свойство и лежит в основе способов распределения энантиомеров. Один из подходов состоит в том, что проводят реакцию между смесью оптически активных определяемых веществ и каким-либо хиральным реагентом. Образующиеся продукты обладают разными физическими свойствами, и их разделяют обычными хроматографическими методами. В другом, более распространенном случае хиральное вещество используют в качестве неподвижной фазы для колоночной ЖХ. Энантиомеры по-разному взаимодействуют с ним и разобщаются.

Электроионнообменная. Нерастворимой неподвижной фазой служат полимерные окислители или восстановители (например, смолы, молекулы

которых содержат звенья гидрохинона или метиленового голубого), способные активно взаимодействовать с компонентами ПФ.

Хроматомембранная – основана на использовании капиллярных эффектов в пористых гидрофобных средах. В них хроматографический механизм межфазного обмена совмещается с принципом отдельного прохождения потоков двух фаз через зону массобмена – пористые мембраны. Применяются для непрерывного разделения веществ в системах жидкость – жидкость и газ – жидкость.

Электрофорез. Компоненты смеси ионов на твердом носителе (например, фильтровальная бумага или колонка с наполнителем, насыщенные проводящим буферным раствором) мигрируют с различными скоростями и разделяются на зоны под действием постоянного или переменного электрического поля, прикладываемого к носителю.

Гель-фильтрация и гелепроникающая основаны на распределении веществ по размерам молекул (молекулярное «просеивание») с использованием гелей, приготовленных из соединений, у которых известны величины пор или пористость.

Осадочная использует различную способность разделяемых компонентов выпадать в осадок на твердой неподвижной фазе.

Полевая (несорбционная) – движение концентрационных зон хроматографируемых веществ (частиц) в потоке ПФ, которая движется в поперечно направленном поле сил. Ее разновидностью может выступать оптическая хроматография. Несмотря на то что основные уравнения для оценки характеристик этого метода выводятся на основе лучевой оптической модели, для него действительны такие понятия как время удерживания, селективность, число теоретических тарелок, коэффициент разделения, оптимальные условия разделения. Один из примеров использования способа – определение соотношения между скоростью движения сферических частиц полистирола и интенсивностью приложенных радиальных сил при отсутствии каких-либо других воздействий на поток. Установлено, что радиальная сила максимальна в точке фокуса луча и пропорциональна энергии лазера и квадрату размера частиц при условии, что их диаметр много меньше такового лазерного луча. Теоретически возможно путем увеличения энергии лазера и уменьшения скорости потока различать частицы, отличающиеся по диаметру менее чем на 1 %.

Вытеснительная. ПФ является твердым пористым веществом. Крупные молекулы разделяемой смеси не проникают в поры и, не задерживаясь в неподвижной фазе, увлекаются растворителем. Частицы

среднего размера застревают в некоторых отверстиях и на какое-то время остаются в НФ, а мелкие проникают во все поры и перемещаются очень медленно. Так происходит разделение молекул по размерам, а, следовательно, по молекулярной массе (ММ). Данным методом можно разделять вещества с ММ от 100 до 100 000 000.

Фронтальная. Заполненную колонку промывают растворителем (жидкость или газ), в котором содержатся исследуемые компоненты А, В и С, обладающие различной сорбируемостью, которая повышается от А к С. Пробу (она же ПФ) пропускают через слой сорбента. Вместе с растворителем вначале из колонки выходят порции наименее сорбирующегося вещества А, потом смесь А(примесь) + В и наконец продукт, состоящий из всех веществ. Число ступенек на хроматограмме равно количеству компонентов смеси. Метод позволяет выделить только одно вещество А, а В и С содержат примеси.

Проявительная (элюентная). Этот способ нашел широкое применение. В верхний слой колонки (реактор) вводят небольшое количество анализируемой смеси и промывают реактор чистым растворителем (элюентом) или газом, а в отдельных случаях раствором веществ (обычно комплексообразующих), дифференцирующих сорбционные свойства анализируемой смеси. По мере прохождения элюента через колонку вещества перемещаются с ним с различной скоростью, зависящей от сродства к сорбенту. При многократном промывании достигается четкое отделение компонентов друг от друга.

Тонкослойная хроматография (ТСХ). Неподвижная фаза – мелкодисперсный сорбент (обычно силикагель), нанесенный на стеклянную или металлическую пластину. На слой сорбента пипеткой капают анализируемую смесь и пластину ставят торцом в растворитель. Под действием капиллярных сил растворитель поднимается по пластине и смесь разделяется на компоненты. Флуоресцирующие вещества выявляют в УФ-свете, все остальные – специфическими реагентами. ТСХ – простой, нетрудоемкий метод. На одной пластинке можно одновременно разделять несколько смесей, а для повышения эффективности проводить двумерную хроматографию [7].

В колоночном варианте сорбентом заполняют специальные трубки, а подвижная фаза движется внутри колонки благодаря перепаду давления. В капиллярном способе тонкий слой (ТС) сорбента нанесен на внутренние стенки капилляра. В плоскостном методе ТС гранулированного сорбента или пористая пленка наносится на пластинку, перемещение подвижной фазы происходит благодаря капиллярным силам.

Для повышения чувствительности используются методы концентрирования. Весьма перспективны неэлюентные способы, а именно фронтальная и вытеснительная, хроматотермография, элюентно-тепловытеснительные варианты и др.

Прибор для анализа смесей в виде газа или пара называется газовым хроматографом, а метод – газовой хроматографией. Жидкие смеси исследуют жидкостным хроматографом и соответственно жидкостной.

Универсальные способности делают хроматограф незаменимым прибором для контроля протекания технологических процессов, – особенно на тех производствах, где в реакции вовлекаются сложные смеси. Например, на нефтехимических предприятиях расходы на приобретение аппарата окупаются за одну неделю.

Все хроматографы имеют четыре основные части: дозатор – устройство для ввода пробы, хроматографическая колонка, детектор, регистратор и несколько дополнительных (рис. 8.3).

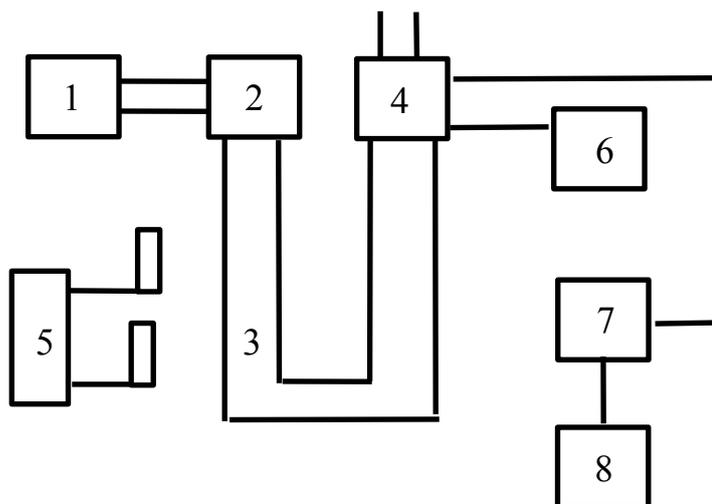


Рис. 8.3. Схема блоков газового (жидкостного) хроматографа

Система подготовки подвижной фазы 1 производит установку, измерение и стабилизацию скорости потока ПФ, также очистку газов – носителя и дополнительных. Дозатор 2 – устройство для ввода пробы, которое позволяет быстро в виде компактной порции ввести в поток газ-носителя строго определенное количество анализируемого вещества непосредственно перед колонкой. Ввод проб осуществляют двумя методами. Первый заключается в следующем. Сначала пробу набирают в дозатор иглой медицинского шприца, а затем, вносят дозатором в поток газа-носителя через самоуплотняющуюся резиновую (силиконовую) прокладку, которую прокалывают иглой.

Во втором широко распространенном способе первоначально поток исследуемого газа пропускают сквозь небольшую трубку известного объема. Далее через специальное отверстие, снабженное дозирующим краном, сюда же вводят газ-носитель, который выталкивает в колонку оставшуюся пробу. Дозатор газового хроматографа снабжен обогревающим устройством, и это дает возможность подавать в прибор жидкие пробы (ЖП) при комнатной температуре. Обогреваемый дозатор очень быстро испаряет ЖП, образовавшиеся пары попадают в поток газаносителя и вместе с ним поступают в разделительную колонку 3. Хроматографические колонки изготовляют из металлических или стеклянных, а сейчас и кварцевых трубок, внутренний диаметр которых не превышает 2 мм, длина меняется в сантиметрово-метровом диапазоне. Для того чтобы длинные трубки можно было бы поместить в камеру хроматографа с регулируемой температурой, то есть в термостат, их обычно скручивают в спираль. В таких колонках находится неподвижная фаза. Твердая НФ представляет собой пористый адсорбент. Колонки с жидкой неподвижной фазой можно приготовить двумя способами. Первый способ заключается в том, что в неё помещают твердый адсорбент, предварительно пропитанный жидкой фазой. Второй способ состоит в том, что ЖФ наносят на стенки длинных капилляров. Препаративная разделительная колонка должна иметь достаточно большую допустимую удельную нагрузку. С этой целью её поперечное сечение следует увеличить и заполнить подходящей насадкой. Для того чтобы разделенные вещества можно было легко выделить в чистом виде, подвижная фаза (а в случае распределительных систем и растворенная в ней НФ) должна быть летучей. Степень распределения в препаративной хроматографии всегда меньше, чем в аналитической, и из-за неизбежного использования длинных разделительных колонок длительность анализа также всегда больше [1]. Выходящий из колонки газовый поток содержит зоны отдельных компонентов, разобщенные областями чистого газаносителя и отличающиеся от них по электропроводности, плотности и другим параметрам. Измерение последних на выходе из колонки непрерывно регистрируется детектором 4, который преобразует разницу в свойствах бинарных смесей компонент – газ-носитель по сравнению с чистым газом в электрический сигнал. Величина его зависит как от природы компонента, так и от концентрации его в анализируемой смеси. Если через детектор проходит газ-носитель, на диаграммной ленте записывается более или менее горизонтальная прямая, которую называют нулевой линией. Если же с потоком газаносителя в детектор попадает определяемый компонент с

иными, чем у него, физическими свойствами, перо самописца начнет отклоняться от нулевой линии и перемещаться перпендикулярно направлению движения диаграммной ленты.

Детектор способен регистрировать изменение какого-то определенного физического свойства смеси, например ее теплопроводности или показателя преломления. Поскольку физические свойства выходящей из колонки системы зависят от состава, момент прохождения через детектор отдельной зоны регистрируется соответствующим сигналом. Для идентификации органических веществ используется так называемое время удерживания, то есть период, прошедший с момента введения пробы в хроматограф до появления вещества в детекторе. Определение времени удерживания осуществляют по хроматографическому пику. Для большей надежности правильность идентификации проверяют с помощью чистого индивидуального соединения. Делается это следующим образом. Исследуемую смесь разбивают на несколько образцов и в каждый из них вводят строго определенное количество индивидуального соединения, присутствие которого предполагается в этой смеси. Если идентификация по времени удерживания проведена правильно, то высота соответствующего пика на хроматограмме после введения индивидуального соединения должна увеличиться. Однако этот метод нельзя назвать однозначным, потому что среди огромного количества органических соединений есть множество веществ с одинаковыми временами удерживания. Необходимые температурные режимы колонки, детектора и дозирующих устройств достигаются помещением их в термостат, управляемый терморегулятором. Сигнал детектора, преобразованный усилителем, записывается в виде хроматограммы автоматическим потенциометром. Конструктивно испаритель, термостат, колонку и детектор объединяют в блоке анализатора. Если хроматограф используется для препаративных целей, в него входит узел для сбора отдельных компонентов (коллектор фракций). Он необходим для того, чтобы можно было определить растворенные составные части пробы. Однако при наличии современных чувствительных детекторов они практически не нужны; только в особых случаях (например, при измерении радиоактивности и др.) собирают отдельные фракции, либо имеющие постоянный объем, либо скопленные за определенный промежуток времени [1, 7].

В хроматографии стремятся не к наибольшему, а только к оптимальному разделению, т.е. пики должны отстоять друг от друга на требуемом расстоянии. Распределение двух полос целесообразнее

улучшать, увеличивая относительное удерживание, а не число тарелок. Удвоение числа тарелок, достигаемое в результате двухкратного увеличения длины колонки, улучшает разделение примерно в 1,4 раза. При этом удваивается время удерживания и вместе с ним продолжительность анализа. Разделительную систему всегда следует выбирать таким образом, чтобы относительное удерживание было как можно большим, т.е. разделительная система была очень селективной.

Для получения воспроизводимых результатов следует тщательно фиксировать условия и режим хроматографирования. Запись рекомендуется вести следующим образом: марка прибора, тип детектора, длина и внутренний диаметр колонки, газ-носитель и его объемная скорость.

Хроматографический анализ прежде всего дает возможность получить информацию о числе компонентов в исследуемой смеси. Обычно считается, что каждая полоса на хроматограмме соответствует отдельному элементу, а площадь пика характеризует относительную его концентрацию. Следует учитывать, что число линий на хроматограмме смеси неизвестного состава необязательно соответствует количеству содержащихся в ней компонентов, поскольку из-за совпадения характеристик удерживания полосы соединений могут налагаться. Некоторые вещества при данных условиях анализа могут распадаться или необратимо удерживаться в колонке. Основными характеристиками пиков являются удаленность их центров тяжести от точки, отмечающей момент ввода образца в хроматограф (t_R), а также его ширина $Ш_{0,5}$. Положение полосы можно характеризовать либо временем выхода соответствующих компонентов образца, либо удерживаемым объемом. Степень хроматографического разделения обычно оценивают отношением расстояния между максимумами пиков двух веществ к сумме их полуширины.

Качественный состав смеси определяют путем сопоставления времен удерживания данного компонента и эталона – вещества известной структуры. При строгом соблюдении всех условий анализа время удерживания является такой же физико-химической характеристикой вещества, как его плотность, показатель преломления и т.д.

Обычно используют так называемое исправленное время удерживания t'_R – интервал между выходом максимумов пиков несорбирующегося вещества и исследуемого соединения. При постоянной скорости движения диаграммной ленты времена удерживания обычно описывают в единицах длины. Совпадение параметров эталона и

определяемого соединения может указывать на их идентичность. Эталон чаще всего добавляется в исследуемую смесь (метод метки), при этом число пиков на хроматограмме не должно изменяться, а интенсивность полосы одного из компонентов должна увеличиться. Идентификация считается достаточно достоверной, если такое совпадение наблюдается при использовании, по крайней мере, трех неподвижных жидких фаз различной полярности.

Для количественного определения разделенных компонентов зависимость сигнала детектора (отклонение показаний самописцев или прибора индикатора) от концентрации компонента устанавливается с помощью калибровки. При этом фиксируют зависимость высоты полосы, произведения её на время удерживания или, чаще всего, площади пика от количества стандартного вещества, подаваемого в колонку. Однако такой метод дает правильные результаты только при близком химическом строении анализируемых веществ (изомеров или членов одного гомологического ряда). При точных расчетах вводят поправочные коэффициенты, которые определяют при хроматографировании специально приготовленных смесей известного состава.

8.2. Газовая хроматография

Методами газовой хроматографии можно выполнять качественное и количественное определение компонентов смесей органических и неорганических газообразных, жидких и твердых веществ, давление паров которых превышает 133 Па, перегоняющихся без разложения в области температур до 400 – 500 °С, и которые в результате тех или иных превращений могут быть переведены в летучие продукты. Особенно широкое применение способ нашел в анализе сложных органических смесей, поскольку позволяет получить информацию о природе и количественном содержании компонентов в смеси в течение нескольких минут, причем для анализа требуются тысячные доли грамма. Основными достоинствами метода являются высокая чувствительность и разделяющая способность, скорость, точность и значительная степень автоматизации.

Различают две разновидности газовой хроматографии: газ – твердое вещество (абсорбционная) и газ – жидкость (газожидкостная). Эффективность разделения в газожидкостной хроматографии определяется не процессами сорбции – десорбции газа, а степенью растворения газообразных компонентов анализируемого вещества в жидкой нелетучей пленке. В качестве жидкой фазы используют вазелиновое, силиконовое

масла, эфиры фталевой кислоты; твердых носителей – вещества с развитой поверхностью, но малой пористостью, чтобы исключить абсорбцию газа (каолин, диатомиты и др.). Газом-носителем служат азот, гелий, аргон, водород.

Современная газовая хроматография как совокупный способ разделения и анализа представляет собой гибридный метод. В реализации аналитического процесса равноправно участвуют два важнейших независимых блока газового хроматографа (два способа): хроматографическая колонка (разделение) и детектор (определение). Конечный аналитический результат обуславливается характеристиками обоих методов.

Примером современной газохроматографической техники является газовый хроматограф Trematrix 9001 фирмы «Finnigan». Он вобрал в себя все последние достижения в области хроматографии, в том числе встроенный микропроцессор, позволяющий управлять всеми параметрами прибора и проводить его самодиагностику. В память устройства можно вводить до 10 аналитических методик, программа может управлять работой от 1 до 4 хроматографов одновременно и обрабатывать сигнал от 8 детекторов. В термостат можно одновременно устанавливать и насадочные и капиллярные колонки, имеется дополнительное устройство для охлаждения до $-50\text{ }^{\circ}\text{C}$ и восемь независимых зон температурного контроля. Хроматограф снабжен набором высокоэффективных детекторов с малым внутренним объемом, которые легко компонуются с масс-спектрометром; можно устанавливать до трех регистраторов одновременно. Внутренняя поверхность детекторов и входных штуцеров инжекторов покрыта золотом (серия nGold), что уменьшает их «память» на регистрируемые соединения, повышает эффективность разделения и резко снижает предел обнаружения.

Примером применения такого хроматографа может служить анализ загрязнения почвы и воды в районе подземных нефтехранилищ. В данном случае используют два детектора: фото- и плазменно-ионизационный: первый определяет содержание наиболее токсичных ароматических соединений типа бензола в газойле, полиароматических углеводородов в дизельных топливах и мазутах, второй – общую концентрацию нефтяных углеводородов.

Идентификация разделяемых компонентов проводится двумя способами: с использованием веществ – свидетелей и времени удерживания.

Метод использования веществ – свидетелей. В одних и тех же условиях записывают хроматограммы разделяемой смеси и веществ – свидетелей, наличие которых предполагается в анализируемой смеси. Фиксируют их время удерживания и сравнивают полученные результаты. Их совпадение свидетельствует о том, что данный компонент смеси и вещество – свидетель – идентичны.

Метод относительных удерживаний. К анализируемой пробе прибавляют вещество сравнения и хроматографируют смесь строго в тех условиях, которые указаны в методике анализа. Сравнивают найденное относительное удерживание с представленным в инструкции.

Таким образом, при современном уровне техники задачи хроматографиста существенно усложнились, но одновременно он становится в гораздо большей мере, чем раньше, исследователем, начинает управлять с помощью ЭВМ «большим оркестром, в котором принимают участие уже многие инструменты».

Капиллярная газовая хроматография (КГХ) – один из наиболее молодых хроматографических методов, открытый в 1956 – 1958 годах швейцарским химиком Голеем. В течение последующих десятилетий в результате активного своего развития данный способ в значительной мере потеснил традиционную газовую хроматографию на насадочных колонках и является в настоящее время основным: более 70 % публикаций по газовой хроматографии в зарубежных журналах посвящено КГХ.

Важным этапом в развитии данного метода явился переход от стеклянных колонок к кварцевым, что существенно упростило экспериментальную технику и расширило области использования метода, поскольку кварцевая поверхность более инертна по сравнению со стеклянной.

Бурное развитие капиллярной хроматографии объясняется рядом ее преимуществ по сравнению с традиционным способом, основным из которых является более высокая разделительная способность. Продуктивность процесса дробления определяется тремя параметрами колонки: селективностью, эффективностью и емкостью.

Во-первых, они по эффективности в 3 – 5 раз превосходят насадочные; благодаря их большой длине различие в общей эффективности достигает 25 – 100 тысяч теоретических тарелок. Селективность разделения также выше.

Во-вторых, капиллярные колонки (КК) позволяют разделять более широкий круг тяжелых (высококипящих) и термически нестабильных соединений. Это объясняется прежде всего меньшим количеством

неподвижной жидкой фазы, а следовательно, пониженной величиной удерживания разделяемых компонентов.

В-третьих, на них значительно выше скорость разделения. Это обусловлено возможностью быстрого массообмена хроматографируемых соединений между потоком ПФ газовой и тонкой пленкой неподвижной жидкой фазы, а также более высокой скоростью газа-носителя.

В-четвертых, миниатюризация обеспечивает более воспроизводимый температурный режим разделения, обусловленный меньшей тепловой инерцией колонок. Кроме того, тонкие КК позволяют уменьшить габариты аппаратуры, улучшить термостатирование, снизить расход сорбентов и газов-носителей.

К ограничениям КГХ относятся: необходимость изменения системы ввода проб и применения высокочувствительных детекторов с небольшим внутренним объемом; повышенные требования к инертности внутренней поверхности колонок и аппаратуры; сложные методы получения капилляров и способы нанесения пленки неподвижной фазы и ее иммобилизации, приводящие к удорожанию аппаратуры.

Капиллярная газовая хроматография применяется для определения свободной энергии, энтальпии и энтропии сорбции, давления насыщенных паров и коэффициентов активности соединений, а также для оценки липофильности летучих веществ и исследования свойств полимеров и жидких кристаллов. Интересным примером служит использование этого метода при определении подлинности меда. Для этого с помощью капиллярной газовой хроматографии определяют триметилсилильные производные олигосахаридов; настоящий мед содержит мало олигосахаридов, а инвертированные сиропы – много.

8.3. Жидкостная хроматография

Для анализа сложных органических веществ, в том числе и высокомолекулярных соединений чаще всего используется получивший в последние годы наибольшее развитие метод жидкостной хроматографии.

Положения, установленные для газовой хроматографии, можно без каких-либо изменений использовать в жидкостной хроматографии, если при этом учесть количественное различие свойств газов и жидкостей (табл. 8.1). Так, коэффициенты взаимодиффузии в жидкостях примерно в 10^4 раз меньше, чем в газах. Вязкость подвижной жидкой фазы превышает таковую газов в 100 раз. Кроме того, в газовой хроматографии пренебрегают взаимодействием между подвижной и неподвижной фазами;

в жидкостной хроматографии такие взаимодействия играют важную роль. Тем не менее, теоретическая трактовка жидкостной хроматографии проще, чем газовой, так как жидкие подвижные фазы несжимаемы.

Таблица 8.1.

Порядок величин констант подвижных фаз

Параметры	Газ	Жидкость
Коэффициент диффузии D , см ² /с	10^{-1}	10^{-5}
Плотность ρ , г/см ³	10^{-3}	1
Вязкость η , П	10^{-4}	10^{-2}
Число Рейнольдса	10	100

Разделение компонентов основано на различии их коэффициентов распределения между НФ и ПФ. В зависимости от принципа разделения компонентов смесей различают варианты жидкостной хроматографии.

Жидкостная адсорбционная хроматография основана на различной способности компонентов смеси адсорбироваться в порах твердого носителя. В качестве неподвижной фазы обычно используют твердые активные адсорбенты с частицами малого размера: оксид алюминия, силикагель, цеолиты, целлюлозу, тальк и др.; в качестве подвижной – органические растворители и их смеси.

Жидкостная распределительная хроматография используется для разделения как органических, так и неорганических веществ.

Она основана на разнице в растворимости компонентов анализируемой смеси в двух жидких фазах – подвижной и неподвижной – и является аналогом газожидкостной хроматографии. Возможны две системы: неподвижная водная (силикагель с нанесенным на него слоем воды) – подвижная органическая; органическая неподвижная (гранулированные материалы, удерживающие на поверхности органического растворителя) – неорганическая подвижная.

При выборе подходящего растворителя следует учитывать, что нет единой зависимости между его свойствами (диэлектрической проницаемостью, дипольным моментом и т.д.) и его элюирующей способностью, а также между растворимостью и адсорбируемостью соединения. Элюирующая способность зависит не только от типа адсорбента, но и от природы разделяемых компонентов. В виде табличных данных обычно приводят экспериментально определенные соответ-

ствующие каждому из адсорбентов серии растворителей в порядке возрастания их элюирующей способности.

В бинарных смесях растворителей добавление небольшого количества одного из них (от 0 до 40 % смеси) к другому, менее полярному, приводит к резкому возрастанию элюирующей способности. В жидкостной хроматографии широко используется так называемое градиентное элюирование, т.е. непрерывное изменение состава элюента в процессе проявления хроматограммы. Так, если какой-то элюент один компонент вымывает очень быстро, а другие – очень медленно, то, чтобы ускорить удаление последних компонентов, желательно изменить состав элюента. Применяют несложный прибор, позволяющий программировать состав элюента; можно смешивать два растворителя, постепенно меняя состав смеси таким образом, чтобы вначале преобладал один растворитель, а затем другой.

Разработан новый способ жидкостной хроматографии, названный совместно текущей хроматографией. В этом методе два несмешивающихся растворителя соединяются и текут через колонку с внутренним диаметром 0,3–1,0 мм. Одна часть диспергирована в другой в виде дискретных пузырьков или шариков. Непрерывная фаза свободно смачивает внутреннюю поверхность колонки, образуя тонкую стационарную пленку, которая обеспечивает перенос растворенного вещества из одного сегмента в соседние того же состояния. Если эта пленка достаточно толстая, то развиваются различия в скорости переноса компонентов смеси между двумя фазами, которые могут быть использованы для их химического разделения.

Блок-схема жидкостного хроматографа аналогична таковой газовой, в нее часто включается дополнительно коллектор фракций. Автоматические непрерывные разделители карусельного или линейного типа обеспечивают отбор проб элюата. По мере заполнения приемника жидкостью, вытекающей из колонки, до определенного объема или массы автоматически подается следующий. Однако необходимость в коллекторах фракций практически отпадает при наличии чувствительного проточного детектора.

Для растворителя используют резервуар 1 из нержавеющей стали. Его объем около 1 л. Насос 2 служит для подачи жидкой фазы из резервуара 1 под повышенным давлением. Он обеспечивает подачу со скоростью до 10 мл/мин. при высоком давлении на выходе в колонку – до 100–500 атм. Между насосом и колонкой устанавливается фильтр с диаметром пор около 10 мкм. Для ввода анализируемой пробы служит

устройство 3. Объем вводимой пробы может составлять 0,05–50 мкг. Аналитическую хроматографическую колонку 4 обычно делают из нержавеющей стали или стекла длиной 10–25 см, с внутренним диаметром 3–8 мм. Устройство для ввода пробы и хроматографическая колонка находятся в воздушном или водяном термостате 5, который поддерживает заданную температуру с точностью $\pm 0,1$ °С. Рабочая температура термостатирования лежит между точками замерзания и кипения жидкой ПФ, чаще всего в диапазоне от 20 до 50 °С. Система 6 включает детекторы специального типа (спектрофотометрические, адсорбционно-термометрические, флуориметрические детекторы). Они бывают двух типов. Первые реагируют на изменение свойств растворителя, вторые откликаются на свойства растворенного вещества. Сигнал от детектора преобразуется, усиливается и регистрируется самописцем на бумаге в виде хроматограммы (рис. 8.4).

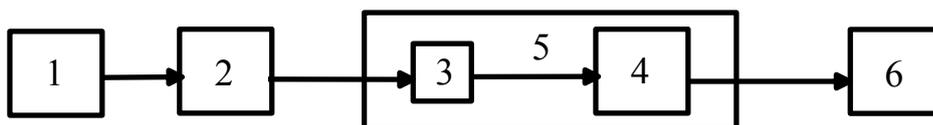


Рис. 8.4. Принципиальная блок-схема жидкостного хроматографа:

- 1 - резервуар с растворителем; 2 – насос высокого давления для подачи жидкости; 3 – устройство для ввода пробы;
- 4 – хроматографическая колонка; 5 – термостат;
- 6 – система детектора, усилителя, регистратора

К сожалению, для жидкостной хроматографии пока не разработано специального универсального детектора. Физико-химические свойства подвижной фазы и анализируемой пробы различаются лишь незначительно, поэтому используют только специфические приборы (например, ультрафиолетовые, полярографические, по измерению радиоактивности) или устройства, измеряющие дифференциальным способом очень незначительное различие в общих свойствах (показателе преломления, диэлектрической проницаемости).

УФ-детектор и дифференциальный рефрактометр в настоящее время используются чаще всего; оба они относятся к числу концентрационных приборов, т.е. показывают концентрацию пробы в элюенте. Рефрактометр непрерывно записывает показатель преломления элюата на выходе из колонки. Он наиболее универсален, так как практически всегда элюент и элюат имеют разные показатели преломления. Спектрофотометрический детектор измеряет поглощение элюатом падающего светового потока,

длина волны которого может меняться от 200 до 700 нм. Наиболее известны ультрафиолетовые устройства (фотометры), измеряющие поглощение на одной длине волны (обычно 254 нм), поскольку многие органические соединения содержат ароматические группировки и интенсивно поглощают именно в этой области спектра.

Возможно использование газохроматографических детекторов (пламенно-ионизационных, пламенно-фотометрических, термоионных, фотоионизационных, электрозахватных, хемилюминесцентных и др.), которые позволяют повысить чувствительность и селективность как в обычном, так и в микроколоночном вариантах жидкостной хроматографии. Для соединения жидкостного и газового хроматографов применяют интерфейсы, в том числе транспортные с движущимся носителем и прямого ввода с предварительным испарением элюента. Такая система используется, например, для анализа нитрозоаминов и других токсичных соединений в воде, пищевых продуктах и биологических жидкостях.

Новые возможности открывает жидкостная хроматография с электрохимическим детектированием компонентов. Предложены детекторы с несколькими рабочими (микро)электродами, с переносом ионов через поверхность границы раздела вода/отвержденный нитробензол, химически модифицированные электроды, катализирующие химические реакции.

Высокоэффективная жидкостная хроматография. В ряду задач современной аналитической химии приоритетное положение занимает скоростное высокочувствительное исследование многокомпонентных смесей. Данная проблема решается, главным образом, с помощью методов хроматографии [они составляют 80 % аналитических определений, из которых на долю высокоэффективной жидкостной хроматографии (ВЭЖХ) приходится половина]. ВЭЖХ – исключительно эффективный метод анализа, он универсален, определяет практически все классы органических и неорганических веществ, реализует все виды хроматографических процессов, сочетается со многими, если не всеми, типами детекторов, поддается высокой степени автоматизации. Универсальным высокочувствительным детектором для ВЭЖХ является спектрофотометрический.

Создаются гибридные аналитические системы, совмещающие высокоэффективную жидкостную хроматографию (в том числе в микроколоночном варианте) с ЯМР-спектроскопией, масс-спектроскопией с ионным источником, лазерной или химической ионизацией, ИК-спектроскопией с Фурье-преобразованием. Для разделения и подготовки

образцов, их очистки и концентрирования фирма «Fisons Instr» (США) разработала систему, сочетающую ВЭЖХ с газовой хроматографией. Поскольку для ВЭЖХ используются компьютеризированные приборы точной механики, электроники и оптики, они выпускаются только в высокоразвитых странах.

Для исследования коллоидных систем метод ВЭЖХ очень удобен, особенно в осадочном варианте. При этом элюирование таких веществ происходит на грани между растворением и осаждением. Поскольку объект может перемещаться в коллоидном виде, что осложняет количественный анализ, для их элюирования в виде истинных растворов предпочтительно использование непористых сорбентов.

Например, при анализе коллоида с высокой молекулярной массой методом осадочной ВЭЖХ его раствор вводят в поток элюента, не растворяющего данное вещество (гептан или метанол), и оно осаждается в виде узкой зоны в начальном участке колонки. Элюирование достигается градиентным увеличением концентрации компонента, хорошо растворяющего вещества, в исходном элюенте-осадителе. Скорость движения зоны сорбата вдоль колонки определяется либо растворимостью коллоида в подвижной фазе данной (мгновенной) концентрации, либо его адсорбцией на поверхности сорбента. Так, при использовании в качестве осадителя гептана, а в роли неподвижной фазы – силикагеля отмечен сильный вклад адсорбции. Если осадителем является метанол, адсорбционные центры поверхности маскируются молекулами спирта; состав подвижной фазы, отвечающей началу движения зоны по колонке, можно найти по данным турбидиметрического титрования.

Водная составляющая элюента – фосфатный буфер с $\text{pH} = 4$, концентрацией 10 ммоль/л. Значение pH и емкость буфера зачастую имеют большое значение для идентификации и разделения отдельных компонентов смеси. Путем изменения значения pH часто удается влиять как на ширину пика, так и на удерживающую способность, т.е. на положение пика на хроматограмме. Такой подход можно применять для оптимизации хроматографического разделения ВЭЖХ.

Длина волны 220 нм выбрана как компромисс между возрастающей собственной абсорбцией элюента с увеличением доли метанола и достаточной в большинстве случаев УФ-адсорбцией различных составляющих коллоида. В аппаратном оформлении ВЭЖХ следует предусмотреть диодный детектор с дифракционной решёткой (DAD), который полностью воспринимает абсорбционный спектр в области от 200

до 360 нм и дает указания о вещественной принадлежности отдельных пиков хроматограммы.

В ВЭЖХ используют как нормально-фазовый, так и обращенно-фазовый варианты. В первом случае полярность НФ больше полярности ПФ, во втором, наоборот, полярность НФ меньше полярности ПФ.

В обращенно-фазовом варианте применяют твердый носитель из силикагеля с привитыми гидрофобными группами. В этих случаях в качестве ПФ используют смесь воды с низкомолекулярными спиртами или с ацетонитрилом.

ВЭЖХ очень широко применяется для идентификации, разделения и определения самых различных веществ: белков, полисахаридов, красителей, взрывчатых веществ и т.д. Хроматографические методы используют в анализе объектов окружающей среды. Употребление атомно-эмиссионного детектора в ВЭЖХ открывает перспективу определения на уровне ПДК тяжелых металлов-токсикантов (Sn, Hg, Pb) в водах, почвах, донных отложениях.

Высокоэффективная жидкостная хроматография является идеальным методом для определения большого числа термически неустойчивых соединений, которые не могут быть проанализированы газовой. Объектами анализа методом жидкостной хроматографии в настоящее время часто становятся современные агрохимикаты, в число которых входят метилкарбонаты и фосфорорганические инсектициды, другие нелетучие вещества. Высокоэффективная жидкостная хроматография получает все большее распространение среди других методов, применяемых в мониторинге окружающей среды еще и потому, что имеет блестящие перспективы в плане автоматизации пробоподготовки.

Ограничениями в использовании метода ВЭЖХ для изучения быстропротекающих процессов в сложных системах являются недостаточно высокие эффективность, производительность, чувствительность.

Надежное решение этих задач возможно с помощью капиллярных сепарационных способов, в первую очередь капиллярных электросепарационных методов (КЭСМ).

Эффективное применение способов КЭСМ началось с разработки приборов капиллярного электрофореза и метода капиллярной электрокинетической хроматографии. Первое практическое руководство по капиллярному электрофорезу на русском языке вышло только в 1996 году.

КЭСМ обладают совокупностью свойств капиллярной жидкостной хроматографии (миниатюризованного варианта ВЭЖХ) и классического электрофореза и сохраняют достоинства этих методов с усилением

в 10 раз, а именно: сверхскорость анализа, высочайшая эффективность разделения, наибольшая чувствительность по массе пробы, возможность разделения электролитов, детектирование «on-line», простая конструкция и возможность автоматизации прибора. Вместе с тем для КЭСМ характерны и несовершенства классического электрофореза: недостаточная воспроизводимость результатов, невысокая концентрационная чувствительность, ограниченность применения.

Прибор для капиллярного электрофореза включает два электродных сосуда, один из которых заземлен, и термостатируемый кварцевый капилляр. Электрокинетический способ ввода пробы состоит в погружении конца капилляра в сосуд с анализируемым раствором при строго ограниченной по времени подаче стабилизированного напряжения на капилляр. За счет электроосмоса проба втягивается в капилляр, при этом она фракционируется, поскольку зоны с разными зарядами движутся со скоростью больше, или меньше электроосмотической, а нейтральные молекулы – с таковой электроосмоса. Если электроосмос отсутствует или подавлен, то при наложении напряжения в капилляр попадут только те ионы, знак которых соответствует заряду высоковольтного электродного сосуда. Этот метод может быть использован для концентрирования ионов в сотни раз. При гидродинамическом способе ввода пробы она засасывается в капилляр, заполненный электролитом, за счет повышения давления в высоковольтном сосуде или вакуумирования заземленного резервуара. Описаны области использования метода, характеристика применяемой аппаратуры и требования к ней, источникам питания, капиллярам, условиям проведения анализа (выбор электролита, давления, электрического напряжения, температуры и др.), способам ввода и детектирования анализируемого раствора.

Достоинства КЭСМ связаны с комплексным использованием новых и известных физико-химических процессов и возможностью сочетания с ними многих детекторов, а именно:

- применение гибких кварцевых капилляров, позволяющих реализовать процессы разделения с градиентом потенциала до 2,5 кВ/см, эффективностью до 15 млн теоретических тарелок, производительностью до 10^4 теоретических тарелок/с;

- использование различных вариантов электрофореза;

- уменьшение размывания при электроосмотическом движении элюента;

- возможность получения двумерных разделительных систем путем сочетания КЭСМ двух типов (например, хроматографии и электрофореза),

трех- и четырехмерных разделительных систем за счет подключения детекторов спектрального типа;

– возможность использования высокочувствительных лазерных и амперометрических детекторов с малым объемом детектирования;

– более простая и технологичная в изготовлении (за счет отсутствия насосов и инжекторов) конструкция прибора для КЭСМ по сравнению с аппаратами для ВЭЖХ.

Из числа возможных детекторов для КЭСМ оптимальным считается непрямой флуорометрический, основанный на вытеснении анализируемым веществом растворенного в электролите флуорофора и снижении вследствие этого фоновой флуоресценции.

Ионообменная жидкостная хроматография – сорбционный динамический метод разделения смесей ионов на сорбентах, называемых ионообменниками. Он считается одним из лучших способов определения анионов, в первую очередь в пресной и деионированной воде.

Ионообменники могут быть неорганического и органического происхождения, природными и синтетическими веществами. В настоящее время широкое применение получили синтетические органические ионообменники на основе искусственных смол. Эти сорбенты не растворимы в воде и органических растворителях, обладают высокой ионообменной емкостью, селективностью, химической, термической и механической прочностью. Ионообменники подразделяются на катионо- и анионообменники, способные к обмену катионов и анионов соответственно. Методом ионообменной хроматографии можно разделить такие соединения, которые в сильнополярных элюентах хотя бы частично диссоциируют. Распределение основано на различии средства ионов к таковым противоположного знака матрицы обменника и растворителя. При разделении органических ионов возможно дополнительное удерживание, обусловленное сорбцией на матрице ионообменника. Поэтому предсказать селективность дробления органических соединений на ионообменниках очень трудно. Распределение смесей катионов и анионов основано на различии в селективности при сорбции подлежащих разделению ионов по отношению к ионам того же знака, удерживаемым обменником в результате образования ионной пары. К распределяемым кислотам или основаниям в неподвижной или подвижной фазе можно добавить подходящие противоионы, вызвав образование соли. Образующиеся «ионные пары» значительно меняют удерживающую способность ионогенных веществ, в то время как удерживание неионогенных веществ остается прежним. В хроматографии ионных пар

носителем водной неподвижной фазы, содержащей противоион, а иногда и буфер, служит силикагель; элюент с водой не смешивается. К элюентам, например, смеси воды с метанолом, если проводится разделение кислот, добавляют органическое основание, а если выполняется распределение оснований – то органическую кислоту. В так называемой хроматографии мыл применяют органические противоионы с длинными углеводородными цепями ($> C_{10}$). Меняя рН в неподвижной или подвижной фазе при разделении ионных пар, можно влиять на диссоциацию пробы и противоиона или соответствующего соединения. Таким способом можно добиться того, что разделительная система станет очень селективной к образованию ионных пар, а это позволит провести оптимальное отделение интересующих веществ пробы. Возможности этого метода можно пояснить на примере разделения карбоновых кислот. В основе их диссоциации лежит равновесие: $R-COOH \leftrightarrow R-COO^- + H^+$. При добавлении кислоты или кислотного буфера равновесие сдвигается влево, диссоциация подавляется, зоны элюирования при этом становятся острее. Подавить с помощью кислоты диссоциацию более кислых проб, которые при рН = 2 еще полностью диссоциированы, нельзя, в частности, потому, что необходима специальная коррозионностойкая аппаратура. Если добавить к элюенту подходящий противоион, например четвертичную аммониевую соль, то образуется продукт взаимодействия органического основания и карбоновой кислоты. Само собой разумеется, что коэффициент распределения у этой ионной пары иной, чем у свободной кислоты.

Образование ионной пары зависит от рН неподвижной и подвижной фаз. Величина рН должна быть такой, чтобы проба и соединение, в которое входит противоион, были полностью диссоциированы. На практике осуществить разделение по методу ионных пар с использованием обратимых фаз проще, так как в этом случае противоион можно добавлять в элюент.

В варианте, предложенном родоначальниками метода, ионная хроматография (ИХ) представляла собой сочетание процессов высокоэффективного ионообменного разделения и проточного детектирования. Процесс ионообменного разделения осуществляется в хроматографической колонке, заполненной ионитом, в которую через кран-дозатор подается элюент. Разделительные колонки различаются по размерам, наполнителям и конструкционным материалам (стекло, сталь, полимеры). По нерастворимому остову (матрице) определенным образом распределены ковалентносвязанные функциональные группы, способные к диссоциации. Первые разработанные специально для ионообменной

хроматографии твердые носители получали следующим образом: на стеклянные шарики наносили путем полимеризации полистирольную пленку и в нее вводили функциональные группы.

В современных ионообменниках с пористым силикагелем ковалентно связаны (по типу «щеток») алкильные или арильные группы, в которые введены ионообменные группы. Чаще всего это сульфогруппы, реже карбоксилы (катионообменники) или четвертичные аммониевые остатки (анионообменники). Обычные ионообменники меняют свой объем при изменении рН, концентрации ионов и температуры элюента. Прежде чем заполнять колонки, им надо дать набухнуть.

Структура ионообменников представляет собой высокомолекулярную пространственную сетку углеводородных цепей (матрицу), в которой закреплены химически активные ионогенные группы кислотного или основного характера, способные к ионизации и обмену ионов. Химическая природа ионогенных групп определяет способность ионообменника к ионизации, следовательно, к ионному обмену в зависимости от рН.

По степени ионизации ионогенных групп катионообменники (КО) подразделяют на сильно- и слабокислотные, а анионообменники – на сильно- и слабоосновные. Высокоионизированные сильнокислотные КО, содержащие, например, группу $-\text{SO}_3\text{H}$, обладают способностью обмена ионов водорода на ион металла в интервале изменения рН от 0 до 14. Слабокислотные катионообменники с ионогенными группами $-\text{PO}(\text{OH})_2$, $-\text{COOH}$ депротонируются, а следовательно, способны к обмену ионов водорода в нейтральной и щелочной средах. Сильноосновные анионообменники, содержащие четвертичные аммониевые группы, обменивают ион гидроксида на ионы того же знака в интервале рН от 0 до 14. Слабоионизированные смолы, низкая основность которых обусловлена различными аминными группами ($-\text{NH}_2$, $=\text{NH}$, $\equiv\text{N}$), применяют в нейтральных и кислых растворах. Свойства ионообменника поглощать определенное количество ионов из раствора характеризуются обменной емкостью. Ее выражают количеством моль-эквивалентов обменивающегося иона на единицу массы или объема смолы (моль-экв/г или моль-экв/см³).

Ионообменная хроматография, имея свои особенности, подчиняется общим законам сорбции. На процесс ионного обмена оказывают влияние природа ионообменника и ионов исследуемого раствора, а также ряд экспериментальных факторов: параметры колонки, размеры зерен ионообменника, скорость пропускания раствора, состав подвижной фазы,

температуры и др. В зависимости от целей эксперимента применяемый ионообменник обрабатывают растворами кислот, щелочей, солей для перевода в определенную форму (например, RH , ROH или их солевые формы RNa , RCl , RNH_4). Отработанный ионообменник регенерируют, возвращая его в исходное состояние, т.е. процессы обмена чередуют с регенерацией ионообменника [12].

Перевод ионообменной хроматографии в ранг экспрессных аналитических методов обусловлен созданием сорбентов низкой емкости (0,001–0,1 ммоль/г). Они состоят, как правило, из инертного ядра, на поверхности которого находятся способные к обмену ионами функциональные группы. Для определения катионов применяют поверхностносульфатированные катиониты, для d-металлов – комплексообразующие сорбенты с различными функциональными группировками. Анионы разделяют на объектах, содержащих сильноосновные четвертичные аммониевые группы, селективность действия которых определяется структурой алкильного радикала. Основой служат практически нерастворимые в воде и органических растворителях высокомолекулярные соединения: полимеры стирола и дивинилбензола, метакрилата или силикагель. Функциональные группы наносятся на матрицу путем обработки поверхности ионообменным латексом либо её химической модификацией. Для получения сорбентов, названных центрально-привитыми, снижают концентрацию ионогенных групп в ионитах обычного типа путем их обработки, например, серной кислотой при повышенной температуре; чаще всего применяются так называемые динамически модифицированные сорбенты.

Ионообменная хроматография применяется для разделения близких по свойствам веществ с использованием комплексообразующих реагентов (например, редкоземельных и трансурановых гомоядерных соединений; удаления мешающих ионов; концентрирования золота, серебра, платины и других металлов из природных и промышленных вод; деминерализации воды; получения кислот, оснований, солей; извлечения редких и рассеянных гомоядерных соединений из промышленных вод; количественного определения суммарного содержания солей в растворах; гомоядерных металлических соединений (урана, золота, серебра, германия и др.); определения уровня загрязнения окружающей среды; анализа различных биологических объектов, в том числе фармпрепаратов [12].

Как и в любом способе ВЭЖХ, эффективность разделения определяется диаметром частиц сорбента, их однородностью и механической прочностью, а также химической устойчивостью по

отношению к анализируемому раствору. Селективность разделения зависит от природы определяемого иона и фаз. Успех разделения определяется также свойствами элюента. Поскольку в качестве элюента почти исключительно используют воду, то на разделение можно воздействовать, меняя величину рН, род буфера (вид противоионов) и ионную силу. Кроме того, селективность можно изменить, добавляя комплексообразующие соединения и органические компоненты.

Наиболее часто используются различные электрохимические детекторы, например, система распознавания состоит из кондуктометрического регистратора (прямого или косвенного) и подавляющей колонки, установленной перед последним и предназначенной для снижения фоновой электропроводности. С этой целью применяют солевые формы ионообменных смол, а также полые волокна или микромембранные устройства. Употребляют также амперометрические (на электродах из стеклоуглерода, Au, Ag, Pt и др.), спектрофотометрические (в диапазоне длин волн 190–800 нм), флуориметрические, масс-спектрометрические, рефрактометрические, атомно-эмиссионные с индуктивно-связанной плазмой, атомно-абсорбционные детекторы.

Обычно при выполнении массовых анализов, особенно в нашей стране, проводят прямое кондуктометрическое распознавание. Этим методом трудно определять d-металлы, что связано главным образом с возможностью образования гидроксидов на подавляющей колонке, а также с недостаточной чувствительностью и селективностью. Существует и косвенный вариант данного метода, когда элюент переводят в соединение, обладающее высокой электропроводностью, а определяемый ион – в слабо проводящее соединение. Так определяют катионы слабых оснований и анионы слабых кислот.

Серьезную конкуренцию кондуктометру составляет спектрофотометрический детектор, который применяется как в прямом, так и косвенном варианте. Косвенный прибор является универсальным и позволяет определять практически все не поглощающие свет ионы, он на порядок чувствительнее кондуктометрического. Часто используют спектрофотометрический детектор с послеклоночной реакцией с органическими реагентами. Можно одновременно применять спектрофотометрический и амперометрический детекторы. Описаны комбинации кондуктометра и рефрактометра, а также УФ-спектрофотометра – кондуктометра и флуориметрического детектора (рис. 8.5).

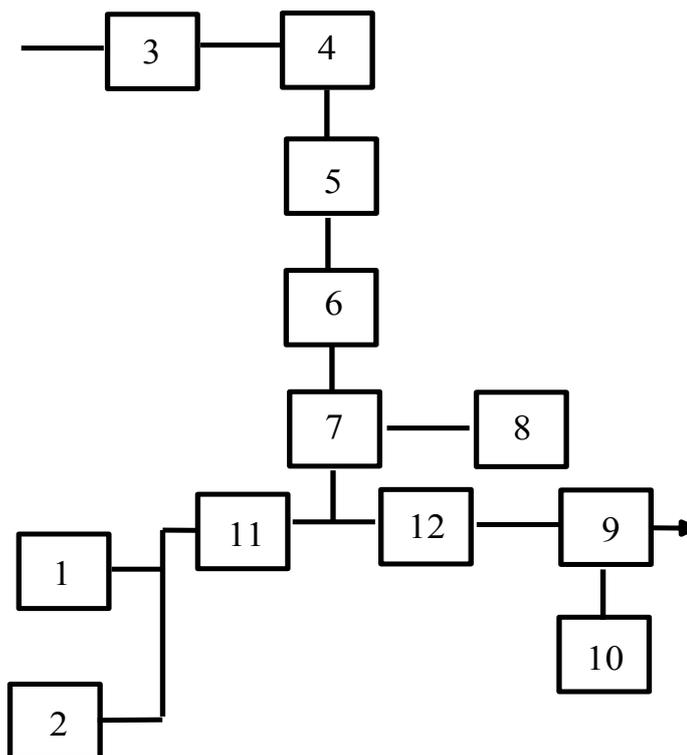


Рис. 8.5. Блок-схема ионного хроматографа с кинетическим детектором:
 1, 2 – насосы для подачи реагентов; 3 – насос для подачи элюента;
 4 – кран-дозатор; 5, 6 – разделяющие и подавляющие колонки;
 7 – кондуктометрический детектор; 8, 10 – регистрирующие устройства;
 9 – спектрофотометрический детектор; 11, 12 – реакционные спирали

Двухколоночной ионной хроматографией определяют большое число неорганических и органических анионов, катионы щелочных и щелочноземельных металлов и некоторые амины. Метод наиболее активно используется в анализе объектов окружающей среды, особенно вод разного типа. Все большее место он занимает в исследовании почв, минералов, атмосферного воздуха и многих других веществ и материалов. Исполнение ионообменных хроматографов в переносном виде обеспечивает дополнительные технические возможности их применения, например для мониторинга окружающей среды.

8.3.1. Хроматомембранные методы разделения

Сущность хроматомембранного процесса заключается в массообмене между потоками двух несмешивающихся жидкостей или газа и жидкости, который осуществляется в пористой среде из гидрофобного материала с открытыми порами. Чтобы обеспечить возможность независимого

движения потока двух фаз, среда имеет два типа пор, существенно различающихся по размерам (макро- и микропоры). Габариты макропор должны быть такими, чтобы возникающее в них капиллярное давление было пренебрежимо мало и не препятствовало прохождению полярной фазы. Микропоры – наоборот, должны быть настолько малыми, чтобы зарождающееся в них капиллярное давление препятствовало проникновению полярной жидкой фазы. В то же время они должны обеспечивать достаточную проницаемость для потока газов или неполярной жидкости.

Процесс проводят так, что потоки обеих фаз проходят под прямым углом: полярная жидкость протекает через бипористую среду 1, образующую массообменное пространство (P_1 и P_2 – давление потока на входе в массообменную камеру и на выходе из нее), а в перпендикулярном направлении создается поток неполярной жидкости или газа (P_3 и P_4 – давление на входе и выходе) (рис. 8.6).

Взаимное смешение потоков двух фаз исключено вследствие разности P_1 и P_2 . Давление на выходе P_2 должно превышать таковое неполярной фазы P_3 ($P_2 > P_3$), в результате газ или неполярная жидкая фаза не могут перейти из микро- в макропоры. В свою очередь, их вытеснению из микропор полярной фазой препятствует капиллярное давление (КД) при условии: $P_1 < P_4 + |P_K|$, где P_K – абсолютная величина КД, имеющего отрицательное значение. До тех пор, пока выполняется данное условие, микропоры оказываются недостижимыми для полярной фазы.

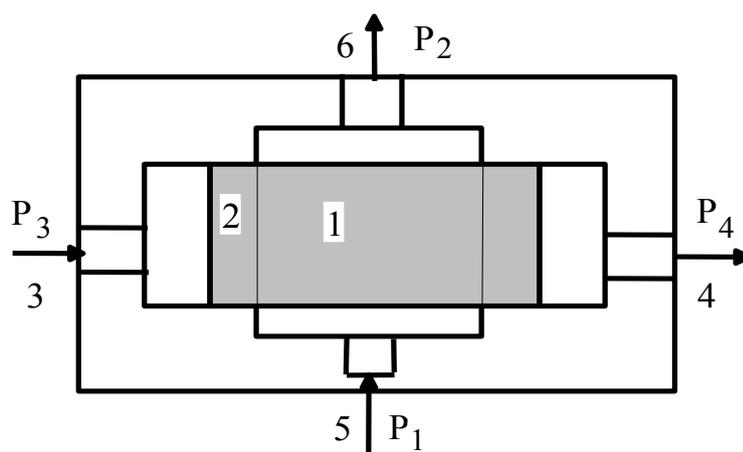


Рис. 8.6. Схема проведения хроматомембранного процесса:
 1 – бипористая гидрофобная матрица, 2 – пористые гидрофобные мембраны, 3, 4 – вход и выход неполярной жидкой или газовой фазы,
 5, 6 – вход и выход полярной жидкой фазы

Поток неполярной жидкости или газовой фазы вводится в массообменное пространство и выводится из него через пористые гидрофобные мембраны, размеры пор которых близки к уровню микропор в матрице. Мембрана непроницаема для полярной фазы и имеет толщину 0,7–1,0 мм. Материал пористой матрицы химически инертен по отношению к обеим фазам и обеспечивает максимальный краевой угол смачивания полярной. Например, для водных растворов применяют матрицу из тетрафторэтилена. Размер пор подбирают свой в каждом конкретном случае (например, диаметр микропор – 0,3–0,5 мкм, макропор – от 0,3 до 3 см). Скорость потока газовой и жидкой неполярных фаз может изменяться в широких пределах, она зависит от распределения пор по размерам и определяется экспериментально.

При реализации непрерывного режима через ячейку с заданным расходом пропускают потоки водного раствора и газообразного или органического экстрагента и после установления стационарного состояния измеряют концентрацию целевых компонентов в выходящем из ячейки потоке экстрагента. Для решения задачи концентрирования с получением выделенных веществ применяется дискретная схема проведения хроматомембранного процесса. В этом случае потоки двух фаз пропускают через ячейку последовательно с перекрытием каналов на входе и выходе той фазы, которая в данный момент является неподвижной. При перекрытии потока неполярной фазы должно соблюдаться соотношение $P_1 < P_k$ в обратном варианте – $P_3 < P_k$. В дискретном режиме ячейка сначала заполняется экстрагентом, затем через массообменный слой пропускают анализируемую пробу в заданном объеме, после чего проводят элюирование веществ, сконцентрированных в экстрагенте. Определение концентрации вещества в элюате может осуществляться любым методом, например с помощью спектрофотометрического или люминесцентного детектора, или (в случае газа) газового хроматографа.

Мембранная конвективная жидкостная хроматография – новый вариант ЖХ, в котором устранены диффузионные массообменные факторы размывания зон, присущие зернистому слою сорбента. Поскольку в этом методе разрешение не зависит от расхода подвижной фазы, он рекомендуется для препаративного применения. Данный способ создает новые возможности не только в аналитической химии, но и при разработке системы искусственного легкого.

8.3.2. Тонкослойная хроматография

Это вид жидкостной хроматографии, в котором подвижная фаза жидкая, а разделение происходит на слое сорбента, толщина которого существенно меньше его ширины. Адсорбционный слой с пленкой растворителя, удерживаемой поглощающим реагентом, служит неподвижной фазой, а индивидуальные растворители или смеси растворителей подвижной. Использование гранулированного сорбента дает методу преимущества перед бумажной хроматографией из-за меньшего размывания пятен.

Разделение смесей производят на пластинках, покрытых тонким слоем (0,1–0,5 мм) адсорбента; оно основано на различии относительного сродства компонентов смеси к неподвижной фазе и осуществляется в результате перемещения ПФ – элюента – под действием капиллярных сил. Чтобы избежать испарения последнего с поверхности сорбента, хроматографирование ведется в закрытых камерах различных типов, чем обеспечивается равновесие между подвижной жидкой фазой и ее парами.

Движение растворителя может происходить горизонтально, снизу вверх (восходящая), сверху вниз (нисходящая) или от центра к периферии (круговая или радиальная хроматография). Восходящая, нисходящая и круговая хроматографии по технике выполнения могут быть одномерной и двумерной. В последнем случае хроматографирование проводят дважды во взаимно перпендикулярных направлениях: после проявления хроматограммы одним элюентом ее поворачивают на 90 ° и вторично проявляют другим.

Коэффициент разделения в тонком слое k_f связан с числом теоретических тарелок n и подвижностью компонентов смеси: $k_f = (R_{fx1} - R_{fx2})n^{0,5} / [(R_{fx1})^{0,5} - (R_{fx2})^{0,5}]$, где R_{fx1} и R_{fx2} – подвижности соседних компонентов.

В зависимости от природы неподвижной фазы могут реализоваться следующие виды ТСХ веществ:

- адсорбционная ТСХ (АТСХ) основана на разделении молекул в соответствии с их адсорбционной активностью, возрастающей с увеличением молекулярной массы или доли адсорбционно-активных полярных групп. АТСХ с успехом используют для распределения веществ по молекулярной массе и стереорегулярности, по составу и типу чередования звеньев, для анализа ММР ВМС с полным разделением на гомологи, для определения функциональности (когда их центральные звенья не адсорбируются).

- преципитационная (осадочная) ТСХ (ПТСХ) основана на использовании в качестве элюента смеси растворителя с большим количеством адсорбционно-активного осадителя вещества. Разделение происходит вследствие изменения растворяющих свойств элюента по длине хроматографической пластинки. Это изменение может быть обусловлено тем, что на пластинку подается элюент изменяющегося состава (экстракционный вариант) или тем, что состав элюента изменяется непосредственно на пластинке в результате испарения и (или) уменьшения фазового отношения (отношения масс элюента и адсорбента). Элементарный акт ПТСХ связан с разделением раствора коллоида на разбавленную часть, которая переносится с током растворителя, и концентрированную гель-фазу, осаждающуюся на поверхности гранул адсорбента. ПТСХ реализуют только в отсутствие адсорбции коллоида путем добавления растворителя к осадителю, причем элюент исходного состава должен содержать адсорбционно-активный компонент в концентрации, полностью предотвращающей адсорбцию вещества.

- экстракционная ТСХ (ЭТСХ) основана на селективном растворении коллоида в области стартового пятна по принципу «все или ничего». Используют однокомпонентный растворитель, который позволяет разделить в стартовом пятне фракции.

- тонкослойный электрофорез впервые был использован в 1946 году Конеденом для расчленения аминокислот и пептидов. Преимуществами метода являются более эффективная система охлаждения, высокая чувствительность.

- изоэлектрическая фокусировка – электрофорез на слое с градиентом рН. Амфолиты перемещаются по тонкому слою до тех пор, пока не достигнут такого места, где величина рН равна их изоэлектрической точке; в этом месте они концентрируются в виде резко очерченной зоны. Следовательно, можно не только дробить компоненты, но и определять их изоэлектрическую точку. Этим методом разделяются вещества, которые не удастся распределить электрофорезом; сочетание этих двух способов позволяет добиться прекрасных результатов. Метод приобрел практическое значение после описания Вестербергом и Свенсоном амфолитов, пригодных для получения градиента рН, и полезен в первую очередь биологам, изучающим ферменты, гормоны и др. амфолиты.

- Тонкослойная гельпроникающая хроматография (ТСГПХ) основана на молекулярно-ситовом эффекте, который может наблюдаться при двух условиях: подавлении адсорбционной активности адсорбента и заполнении его пор растворителем. Размер пор определяется степенью сшивания

макромолекул в геле. Заполнение отверстий может быть достигнуто с помощью так называемой преэлюции – пропускания растворителя по пластинке перед нанесением пробы либо капиллярной конденсации при предварительном насыщении пластинки парами растворителя. Гель-фильтрация применяется для определения молекулярных масс разделенных компонентов, исследования ферментов, красителей, белков, ММР фракций полимеров.

Методика проведения анализа. При выполнении исследований наиболее широко применяются пластинки марки «silufol», имеющие стандартные характеристики закрепленного слоя и позволяющие получать воспроизводимые результаты. Используют 0,5–1,0 %-ные растворы испытуемого соединения или смеси веществ в легколетучем растворителе. Около 0,05 мл раствора пробы наносят микропипеткой в 10–20 мм от края пластинки в виде точек или коротких черточек (в одну точку на пластинке можно до 1 мг раствора пробы). Затем растворителю дают испариться и пластинки устанавливают в камере для проявления в наклонном (под углом 10–15 °) или вертикальном положении. Ею может служить стеклянный сосуд с плоским дном, закрывающийся пришлифованной крышкой или стеклом. На дно камеры наливают столько растворителя, чтобы пластинка погружалась в него на 3–5 мм. С момента погружения пластинки в элюент возникает фронт смачивания, который перемещается по слою сорбента. При этом в токе элюента двигаются также и исследуемые вещества со скоростью, зависящей от коэффициента адсорбции. К моменту, когда фронт элюента (граница увлажнения) достигает верхней части слоя сорбента, хроматографическое разделение заканчивается (на это требуется 50–90 мин). После этого пластинку вынимают из камеры, отмечают карандашом линию фронта, высушивают и детектируют пятна.

Вещества, имеющие окраску, обнаруживаются на хроматограмме в виде отдельных пятен. В том случае, когда исследуется бесцветное вещество, в зависимости от его природы поступают различным образом. Наиболее часто для проявления хроматограмм используют йод в виде паров или 1 %-ного раствора в метаноле. В первом случае пластинку помещают в эксикатор, насыщенный парами йода, во втором – обрызгивают раствором. Соединения появляются в виде коричневых пятен, а если смочить после этого поверхность пластинки водой, то на ней проступает контрастное фиолетовое изображение. Эффективными проявителями являются сильные окислители, например, растворы кислот: 50–98 %-ной серной, 5–10 %-ный азотной, а также 5–10 %-ный бихромата

натрия или калия в 50 %-ной серной кислоте. В этом случае после обработки пластинки раствором и нагревания в течение нескольких минут при 100–150 °С соединения проявляются в виде черных пятен.

Универсальный способ детектирования разделенных веществ заключается в том, что при приготовлении флуоресцирующих пластинок к адсорбенту прибавляют неорганический фосфор. Поскольку органические вещества чаще всего гасят флуоресценцию, то в ультрафиолетовом свете они обнаруживаются в виде темных пятен. Если вещества сами флуоресцируют, то под воздействием УФ-излучения они обнаруживаются в виде светлых пятен на темном фоне.

Возможно определение количества вещества непосредственно в хроматографическом пятне путем его сканирования точечным зондом. Так, при изучении состава сополимеров стирола с метилметакрилатом сканируют пятно с помощью ультрафиолетового детектора при длинах волн 225 и 265 нм; в этой области поглощают только стирольные фрагменты макромолекул.

Для оценки хроматографического поведения вещества используют факторы R_f (от ratio of fronts – отношение фронтов) или R_s :

$$R_f = \frac{\text{Расстояние, пройденное веществом от линии старта}}{\text{Расстояние, пройденное элюентом от линии старта}}$$

$$R_s = \frac{\text{Расстояние, пройденное веществом от линии старта}}{\text{Расстояние, пройденное стандартным веществом от линии старта}}$$

В отличие от R_f величина R_s может больше или меньше 1. Абсолютные значения величин R_f трудно установить заранее, так как они изменяются в зависимости от условий проведения эксперимента: качества и активности сорбента, его влажности, толщины слоя, качества растворителя и др. Однако они полезны для предварительной идентификации соединений, а при условии сравнения R_f исследуемого образца и стандартного вещества в одинаковых условиях достигается достоверная идентификация. Элюент выбирают таким образом, чтобы значение R_f осматриваемых веществ находилось в пределах от 0,2 до 0,85.

Для этой цели на стартовую линию одной и той же пластинки наносят три пробы: первую с исследуемым веществом, вторую со стандартным образцом и третью – со смесью равных количеств обоих объектов. Количество материала должно быть одинаковым во всех трех образцах. Если исследуемое и стандартное вещество идентичны по составу и строению, то все три пятна имеют одинаковую окраску и значение R_f , а хроматограмма смеси представляет собой одно пятно.

Величина R_f определяется тремя основными факторами:

1) природой элюента, вытесняющего адсорбированные на активных центрах молекулы исследуемых веществ;

2) степенью сродства вещества к адсорбенту; по мере увеличения числа функциональных групп энергия адсорбции возрастает (R_f уменьшается); внутримолекулярные взаимодействия, например водородные связи, наоборот, снижают способность вещества к адсорбции (R_f увеличивается).

3) свойствами сорбента, которые определяются не только химической природой вещества, но и микроструктурой его активной поверхности. В качестве сорбентов чаще всего используют оксид алюминия, силикагель, гипс гранулами размером 5 – 50 мкм.

Области применения метода ТСХ. Впервые метод ТСХ был применен в 1889 г. голландским биологом Бейеринком, наблюдавшим диффузию капли смеси соляной и серной кислот по тонкому слою желатины; Измайлов и Шрайбер в 1938 г. при контроле подлинности лекарственных препаратов растительного происхождения применили тонкий слой оксида алюминия. Однако только после работ Е. Шталя, который в 1956 г. предложил стандартную методику, оборудование и сорбенты, метод начинает использоваться в исследовательской практике. Преимущества ТСХ – простота подготовки и малый расход пробы, разнообразие способов детектирования и низкая стоимость проведения анализа, универсальность – обеспечили его быстрое распространение. Подбирая надлежащим образом пары растворитель – осадитель, можно добиться высокой разрешающей способности метода.

Возможно использование комбинации хроматографических методов. Например, пятна, полученные в ТСХ, элюируют, концентрируют и анализируют газовой хроматографией. Таким способом проведено разделение витаминов, пестицидов, полярных углеводов. При изучении блок-сополимеров вначале предварительно фракционируют макромолекулы по размерам с помощью гелепроникающей хроматографии, а затем по данным ТСХ оценивают долю гомополимеров в блок-сополимере и состав фракций.

Различные методы хроматографии с целью идентификации, выяснения химического строения молекул разделяемых компонентов смеси можно применять в сочетании с другими способами анализа, в частности, с ИК спектроскопией, с хромато-масс-спектрометрией и т.д.

Уже давно масс-спектрометр рассматривают как отличный детектор для газовой хроматографии. Как газовый хроматограф, так и масс-

спектрометр представляют собой в принципе относительно несложные приборы, а получаемые с помощью каждого из них аналитические данные просты для понимания и использования. Когда эти два устройства напрямую соединяют в единую хромато-масс-спектрометрическую систему, то её возможности не равны просто сумме вероятностей каждого прибора; для анализов они увеличиваются экспоненциально. Для того чтобы реализовать весь потенциал, заключенный в громадном количестве данных, генерируемых хромато-масс-спектрометром, необходим специализированный компьютер. С его подключением к прибору становятся возможными многие операции с результатами, увеличивающие их аналитическую ценность. Полученные с помощью масс-спектрометрического детектора спектры дают такую информацию о качественном составе пробы, какую не могут предоставить иные газохроматографические аппараты. Масс-спектрометрический детектор обладает большей чувствительностью, кроме того, он разрушает пробу, дает информацию о массе и различает скорее гомологи, чем изомеры.

Первым шагом при хромато-масс-спектрометрическом анализе является обычное сканирование по всему диапазону масс. Масс-спектр соответствует полному сканированию. В определенном интервале измерены все отношения масса/заряд. Идентификацию проводят с помощью библиотеки спектров, чаще всего заложенной в память ЭВМ, которая одновременно и управляет работой детектора. Изучение характеристических пиков и молекулярных ионов играет важную роль при идентификации соединения.

Следующим шагом является качественный анализ, для чего используют метод регистрации отдельных ионов (SIM). Для этого применяют фильтр, чтобы исследовать только несколько видов ионов и тем самым повысить чувствительность. Далее суммируют все осциллограммы по отдельным ионам.

Дальнейшее развитие ГХ/МС-методов и широкое применение компьютерной техники привело к тому, что масс-спектрометрия стала доступной не только специалистам, но активно используется в качестве стандартного метода детектирования в газовой хроматографии. Компьютер управляет системой в целом, записывает данные, накапливает массовые спектры. Накопление большого количества масс-спектров за секунду требует большого объема памяти и высокого быстродействия машины.

В наши дни масс-спектрометры выпускают только в комплекте с компьютером. Большую помощь при идентификации оказывает банк масс-спектральных данных, который заказчик получает вместе с прибором. По

мере выполнения масс-спектрометрических анализов новые результаты непрерывно вводятся в память компьютера, пополняя банк данных. При необходимости воспользоваться последним аналитик посылает в ЭВМ запрос, и компьютер сам находит в памяти спектр, который лучше других соответствует регистрируемому в этот момент. Оба спектра появляются на экране, и теперь остается только сопоставить их картины. Сравнение спектров, то есть своеобразное опознание по «отпечаткам пальцев», значительно проще для идентификации неизвестных веществ, чем реконструкция молекул по отдельным фрагментам. Единственное необходимое условие для такого установления – наличие в банке данных спектра того самого вещества, которое поступило для анализа.

Хромато-масс-спектрометрия нашла широкое применение в различных областях химии, медицины, фармацевтического производства, экологического мониторинга и технологического контроля в промышленности.

Несмотря на большие достоинства методов ГЖХ, они неприменимы для разделения и определения веществ с высокой молярной массой (больше 300), нелетучих, термически нестойких, ионогенных соединений.

Масс-спектрометрию и ТСХ можно комбинировать, непосредственно вводя в ионный источник пятна веществ, адсорбированных силикагелем. Нанесение адсорбента на пластинки хлорида серебра позволяет записывать ИК-спектры непосредственно. В работах с тонкими слоями целесообразно применение спектроскопии с многократным внутренним отражением.

Метод менее стандартизован и автоматизирован по сравнению с другими типами хроматографии, однако позволяет получать богатую, зачастую уникальную информацию. Первый полностью автоматизированный прибор для ТСХ был сконструирован и выпущен в продажу фирмой «Baker» в 1972 году, однако до сих пор используется ручной вариант ТСХ. Тем не менее, современные методы ТСХ включают автоматизированное многократное проявление, с ускорением потока подвижной фазы, сочетания с ВЭЖХ, электронной и инфракрасной спектроскопией, спектрометрией комбинационного рассеяния. Разработаны программы библиотечного поиска по величинам R_f и ультрафиолетовым спектрам.

8.4. Гельпроникающая хроматография

Физические основы этого метода очень просты и наглядны. Исследуемый раствор коллоида протекает через колонку, наполненную

пористым сорбентом. Разделение смесей компонентов основано на распределении вещества между подвижной (текущий растворитель) и неподвижной (растворитель в порах сорбента) фазами, т.е. на разной способности молекул коллоида проникать в поры гранул геля, откуда и произошло название метода.

Поверхность гранул сорбента покрыта множеством каналов, углублений и других неровностей, условно называемых порами, общий объем которых составляет V_n . Объем, недоступный для растворителя, называют мертвым. Пусть мимо такой поверхности протекает раствор, размеры которого соизмеримы с величинами пор или меньше их. Часть таких молекул проникает в поры, если их концентрация в движущейся фазе больше, чем в отверстиях. Когда зона растворенного вещества покидает данный участок сорбента, концентрация молекул внутри пор геля становится больше, чем снаружи, и молекулы вновь диффундируют в поток подвижной фазы. Если же размер молекул больше таковых пор, то вещество проходит мимо гранулы геля, не задерживаясь, т.е. исключается (exclusion) из порового пространства.

Таким образом, макромолекулы большего размера протекают через колонку быстрее. Это означает, что различные молекулы полидисперсного образца будут выходить из колонки в разное время при различном удерживаемом объеме V_R . Значения V_R зависят главным образом от температуры, природы растворителя и концентрации раствора.

Поведение макромолекулы в растворе легко поддается детальному описанию, если определить ее энергию Гиббса ΔG . Если макромолекула попадает в пору, ее энтропия уменьшается. При наличии взаимодействия сегментов макромолекулы со стенками поры происходит изменение энтальпии: при притяжении энтальпия уменьшается и наоборот. Поэтому при отсутствии адсорбции $\Delta G > 0$, при сильной адсорбции макромолекул на стенках поры $\Delta G < 0$. Соответственно в первом случае имеет место эксклюзионная хроматография (распределение по размерам), а во втором – адсорбционная; условия при $\Delta G = 0$ называются критическими. Поскольку в области $\Delta G > 0$ происходит разделение макромолекул по размерам, возможен анализ по молекулярным массам линейных полимеров. Если полимер разветвленный, процесс разделения усложняется и зависит от типа и числа ответвлений, а в случае сополимеров – также и от состава и блочности цепи.

Наибольшее применение в качестве сорбента получили гели гидрофобных материалов, например полистирола, сшитого дивинилбензолом. В таких гелях практически полностью отсутствуют эффекты

адсорбции анализируемых проб. В последнее время широко распространены макропористые стекла, которые обладают по сравнению с полимерным сорбентом рядом преимуществ (жесткость частиц, варьирование размеров пор, химическая стабильность) и недостатков (повышенная сорбция на них полимеров).

Наиболее употребительными растворителями являются тетрагидрофуран (ТГФ), хлороформ, толуол, циклогексан и их смеси. Предпочтение отдается ТГФ, который, в отличие от толуола, не образует мицелл или агрегатов с макромолекулами полимера и прозрачен в УФ-области спектра. Кроме того, эффективность метода ГПХ при использовании ТГФ максимальна при довольно низких температурах (35 – 45 °С). Однако при длительном хранении ТГФ окисляется с образованием взрывоопасных пероксидных соединений, поэтому необходимо проводить его предварительную очистку.

Вопросы для самопроверки

1. Назовите основоположника хроматографических методов разделения.
2. Дайте определение отдачи сорбированного вещества и охарактеризуйте данное явление.
3. Проанализируйте, как изменяется адсорбция с повышением и понижением температуры.
4. Укажите и перечислите, что является основой осадительной хроматографии.
5. Покажите, какие вещества используются в качестве неподвижной фазы в жидкостной хроматографии.
6. Укажите, какой растворитель выбирают по отношению к сорбенту в случае поглощения молекул из жидких сред при усложнении процесса адсорбции за счет того, что растворитель удерживается на поверхности адсорбента и почему.
7. Отметьте, что является мерой размывания хроматографической зоны и дайте её определение.
8. Укажите, при каком значении критерия Рейнольдса R происходит полное разделение компонентов.
9. Отметьте, какое требование к неподвижной фазе в газожидкостной хроматографии не является основным.
10. Укажите, какой принцип лежит в различии газовой и жидкостной хроматографии.

11. Назовите основные характеристики хроматограммы.
12. Приведите основные узлы газового хроматографа.
13. Перечислите и охарактеризуйте области применения газовой хроматографии в энергетике.
14. Опишите, какими способами анализируемая проба вводится в дозатор хроматографа.

9. Термический и термогравиметрический анализ

Согласно ГОСТ Р 53293-2009 термический анализ представляет собой группу методов испытаний веществ (материалов), объединяющих термогравиметрию, дифференциально-термические исследования, дифференциально-сканирующую калориметрию и ряд других [16].

Основоположником термического метода является русский химик Н.С. Курнаков. Данный способ исследования основан на регистрации тепловых эффектов реакций фазовых или структурных превращений, наблюдаемых в анализируемом веществе при изменениях температуры. Фазовыми превращениями являются переходы из одной модификации в другую, плавление, растворение, а также термические процессы, связанные с потерей воды, диоксида углерода, кислорода и др. [13].

Результаты термического анализа первоначально изображают в виде кривых охлаждения или нагревания исследуемого образца, по которым далее строят диаграммы состояния, называемые ещё диаграммами равновесия или плавкости.

Если в процессе нагревания (охлаждения) анализируемого объекта наблюдаются фазовые или структурные превращения, в ходе которых происходит выделение или поглощение тепла, то на образующейся кривой зависимости температуры (t) от времени (τ) появляются области с постоянной t на протяжении некоторого промежутка τ или регистрируются перегибы (рис. 9.1). При отсутствии отмеченных превращений кривые являются сглаженными.

Линия, представленная на рис. 9.1, является кривой охлаждения металлического железа. При температуре ниже 1539 °С металл начинает охлаждаться, происходит формирование кристаллической объемноцентрированной решетки, в которой межъядерное расстояние Fe-Fe составляет 0,293 нм. Эта модификация называется высокотемпературной α -Fe или δ -Fe (старое обозначение). В точке 1392 °С совершается первый аллотропный переход, при котором образуется γ -Fe с гранцентрированной кубической решеткой (К12) с периодом d равным 0,356 нм. При 911 °С

происходит второе полиморфное превращение с трансформацией решетки в объемноцентрированную кубическую решетку (К8) с периодом равным 0,290 нм. Критическую точку 768 °С, соответствующую магнитному превращению, т.е. переходу из парамагнитного состояния в ферромагнитное называют точкой Кюри. Однако кристаллическая структура его существенно не меняется, но незначительно уменьшается расстояние между ядрами железа, оно становится равным 0,286 нм. Эту модификацию называют α -Fe.

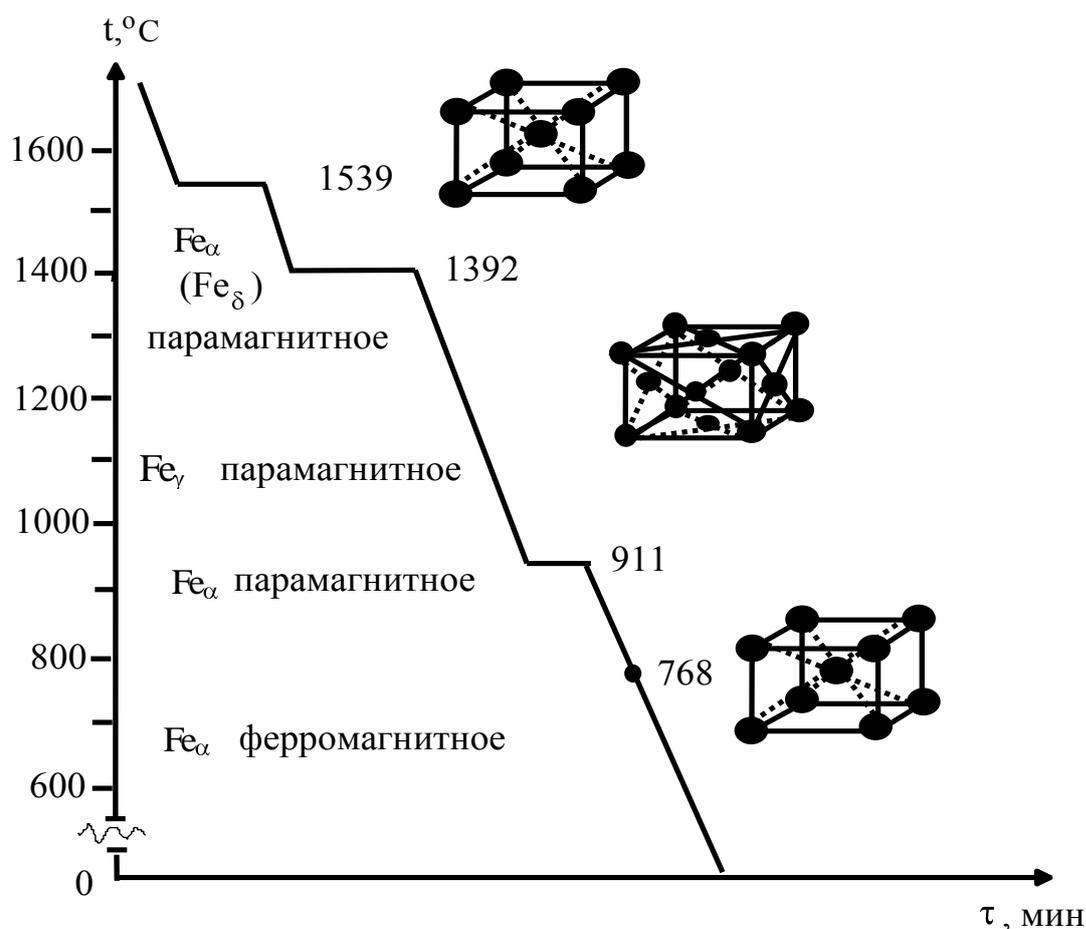


Рис. 9.1. Кривая охлаждения чистого железа со структурами его полиморфных модификаций

Как видно из приведенного примера, на кривой охлаждения (нагрева) отображаются все фазовые или структурные превращения, наблюдаемые в исследуемом объекте с изменением температуры. Поэтому анализируя полученную кривую незнакомого вещества, а также зная температуры переходов из одной фазы в другую (из первой структуры во вторую) для различных соединений, можно делать вывод о присутствии одного из них в исследуемом образце.

Наиболее широко термический метод используется в металлургии и геологии для анализа чистоты металлов, сплавов и минералов.

В термическом анализе для исследования низкотемпературных процессов нагревания (охлаждения) применяют простые термометры. Термопары используют для установления кривых при высоких температурах. Запись графических зависимостей изменения температуры от времени производят автоматическими устройствами, называемыми пиromетрами. Приборами, конструкцию которых в 1903 году улучшил Н.С. Курнаков, пользуются ещё и сейчас [13].

В принципиальную схему пиromетрической установки для нагрева анализируемого материала входит печь 1, питающаяся от сети через реостат 2, которым изменяют скорость нагрева. Тигель 3 с исследуемым объектом, в который вложен конец термопары 4, помещают в печь. Ток от термопары подается на зеркальный гальванометр 5. Луч света от осветителя 6 отражается от зеркала гальванометра и попадает в камеру с записывающим барабаном 7, который медленно вращается мотором с редуктором передачи 8 (рис. 9.2). Зеркало под влиянием термотоков вращается, и луч света записывает на фотобумаге, закрепленной в барабане, кривую изменения температуры от времени нагрева (охлаждения).

Пиromетры являются приборами бесконтактного измерения параметров, работающие по принципу замера его в точке. Они позволяют определять температуру в интервале от 0 до 3 500 °С с погрешностью в 1 – 2 % верхнего предела с расстояния в несколько метров. Например, пиromетр ИФ-10П измеряет температуру от 0 до 2 500 °С с погрешностью 1 % + 1 °С. Он имеет габариты 250x80x160 мм и массу 1,5 кг.

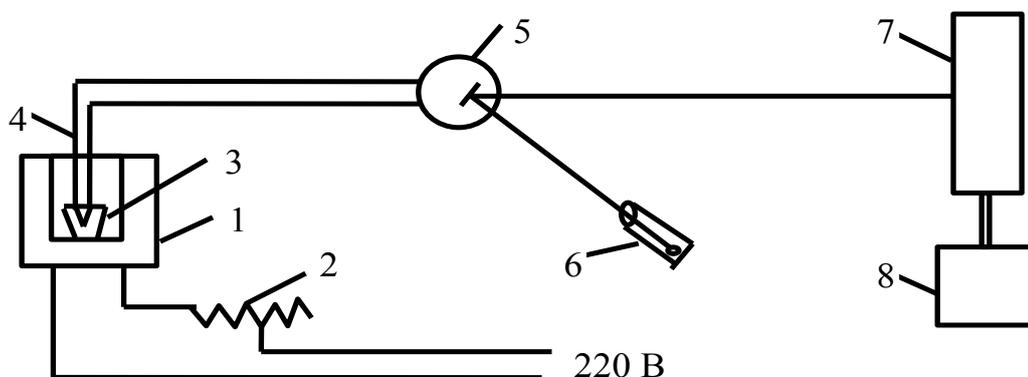


Рис. 9.2. Схема пиromетрической установки

Очень большим недостатком пирометрических исследований является то, что возникающие тепловые эффекты крайне малы и соответствующие им перегибы на кривых получаются нечеткими.

Тепловые методы также широко применяются для контроля электронных элементов узлов и изделий. Многие дефекты, ошибки в монтаже электронных узлов, не сразу определяемые по электрическим характеристикам аппаратуры, вызывают изменения ее температурных полей. По результатам анализа тепловых полей можно обнаружить просчеты в номиналах параметров элементов, обрывы в них, оценить эффективность теплоотвода от тепловыделяющих элементов. Тепловые поля регистрируют контактными методами с помощью термопар, терморезисторов, термоиндикаторов и тепловизоров. Для поиска неисправностей тепловизорами применяют способ образцовых термограмм или метод изотерм. Образцовую термограмму получают на заведомо исправном объекте и с ней сравнивают таковые контролируемых объектов. Метод изотерм позволяет количественно определить температуру отдельных участков объекта контроля с погрешностью около $0,2\text{ }^{\circ}\text{C}$ [23].

Приборы теплового контроля находят широкое применение в электротехнике и радиоэлектронике для определения тепловых режимов оборудования и их элементов. К ним относятся термометры разных типов, термоиндикаторы, устройства бесконтактного измерения температуры и исследования температурных полей. Термоиндикаторы, действие которых основано на изменении состояния, яркости или цвета свечения некоторых веществ при модификации температуры, используют для определения температурного режима радиоэлектронной аппаратуры и электротехнического оборудования в процессе испытаний. Они выпускаются в виде различных термических карандашей, лаков, порошков и наносятся на объекты контроля. Точность определения температур составляет единицы градусов Цельсия. Термоиндикаторы позволяют запоминать распределение максимальных температур в процессе испытаний, они экономичны и удобны в эксплуатации. Термовизоры используют для анализа температурных полей. Они представляют тепловое поле («тепловой портрет») исследуемого образца на телевизионном экране благодаря преобразованию инфракрасного излучения объекта в электрические сигналы и сканированию его поверхности специальной оптической системой. Разрешающая способность по температуре составляет $0,1\text{--}0,4\text{ }^{\circ}\text{C}$, диапазон измеряемых температур $-30\text{--}+700\text{ }^{\circ}\text{C}$. Тепловизоры ИФ-30ТВ, ИФ 50ТВ с диапазонами температур $20\text{--}800$ и $0\text{--}400\text{ }^{\circ}\text{C}$ соответственно

выпускает МНПО «Спектр». Порог чувствительности 0,1 °С, поле зрения (30x30), масса около 20 кг. В нашей стране хорошо известны тепловизоры фирмы АГЕМА (Швеция). Для контроля изделий электронной техники производят тепловизоры «Рубин», «Янтарь», «Радуга», а также инфракрасный микроскоп, дающие 10–40-кратное увеличение, имеющие геометрическую разрешающую способность от 15 до 150 мкм и тепловую 0,2–0,5 °С при габаритах камеры 60x40x40 мм, индикатора 50x30x30 мм и массе около 20 кг.

В связи с ростом мощности крупных электрических генераторов до 1 000–1 200 МВт возросли нагрузки на активные материалы. Замыкания листов стали сердечника статора превращаются в очаги недопустимых перегревов в работающей машине и поэтому должны быть обнаружены после сборки мощного турбогенератора. Для этой цели применяют специально разработанный тепловизор-дефектоскоп «Статор». Он состоит из оптической головки с круговым сканированием, установленной на самоходном шасси, блоков электроники и индикации и электрохимической записи для получения термограмм. Оптическая головка устанавливается на радиальной телескопической опоре коаксиально с внутренней поверхностью статора и сканирует поверхность статора по окружности. Самоходное шасси шагами движется вдоль зубцов статора так, чтобы охватить всю его поверхность. Контроль всей поверхности статора занимает несколько минут. Разрешающая способность (РС) тепловизора по температуре не ниже 1 °С, линейная РС – 5–10 мм. Шасси перемещается со скоростью 0,6 м/мин по внутренней поверхности предварительно разогретого (индукционным током частотой 50 Гц) статора внутренним диаметром 0,9–3,0 м. Дефектные участки имеют температуру на несколько градусов выше средней, что фиксируется на термограммах. В настоящее время все выпускаемые заводами мощные генераторы подвергаются тепловизионному контролю. Результаты сопоставления термограмм, записанных при выпуске генератора, с таковыми, полученными при проведении капитального ремонта на электростанциях, позволяют судить о процессах старения межлистовой изоляции и изменении плотности запрессовки сердечника и могут служить основой для оценки ресурса машины.

Тепловые дефектоскопы – радиометры и тепловизоры – применяют для контроля одно- и многослойных изделий из стеклопластика, пенопласта и других диэлектрических материалов, в том числе печатных плат, антенных обтекателей из радиопрозрачных материалов и т. д. [23].

Большой чувствительностью по сравнению с термическими способами обладает метод дифференциального термического анализа (ДТА), в котором регистрируют во времени изменение разности ΔT между образцами исследуемым и сравнения (чаще всего Al_2O_3), не претерпевающим в данном интервале температур никаких превращений [1, 13].

Минимумы на кривой ДТА соответствуют эндотермическим процессам, а максимумы – экзотермическим. Регистрируемые эффекты могут быть обусловлены плавлением, испарением, кипением, возгонкой, изменением и разрушением кристаллической решетки, а также химическими процессами (диссоциация, разложение, дегидратация, окисление-восстановление и др.). Большинство превращений сопровождаются эндотермическими эффектами; экзотермичны лишь некоторые процессы окисления-восстановления и структурных переходов.

Принципиальная схема установки отличается от таковой для термического анализа и работа на ней заключается в следующем. В печь 1 помещают тигли с исследуемым 2 и эталонным образцами 3 со вставленной в них дифференциальной термопарой 4, одноименные полюсы которой присоединены к гальванометру 5. Для регистрации температуры исследуемого объекта в него вставляют простую термопару 6, термоэлектроды которой измеряют гальванометром 7 (рис. 9.3). В данной схеме дифференциальная пара фиксирует самые слабые тепловые эффекты, которые формируются в анализируемом образце, обычной термопарой определяют температуру фазового превращения (рис. 9.4).

Испытания проводят при постоянном подъеме температур, записывая их разность на диаграммной бумаге – так называемую кривую ДТА. Характерными точками пика являются температуры его начала, максимума и окончания. На дифференциальной кривой намного четче регистрируются и проще определяются протекающие в веществе фазовые и структурные превращения. При обработке результатов эксперимента горизонтальную ось градуируют по температуре, пользуясь записанной линейной зависимостью. Определение точной величины теплового эффекта процесса по кривой ДТА затруднено из-за влияния различных побочных факторов на ход кривой.

Математическое соотношение между площадью пика на кривой ДТА и параметрами прибора и образца позволяют определять теплоту превращения, энергию активации фазового перехода, некоторые кинетические константы, проводить полуколичественный анализ смесей (если известны ΔH соответствующих реакций).

Существует много различных приборов для ДТА, отличающихся устройством нагревательного элемента, регистрирующих приборов и т.п.

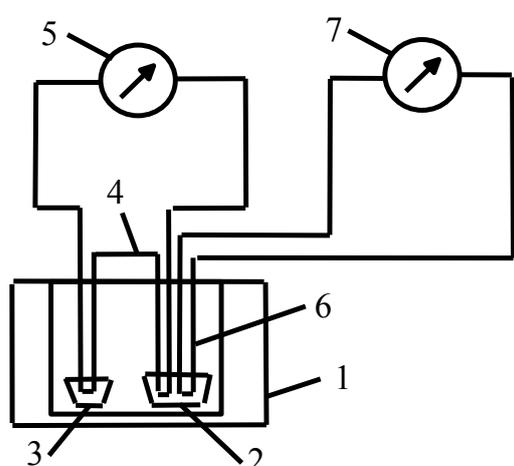


Рис. 9.3. Принципиальная схема установки дифференциального термического анализа

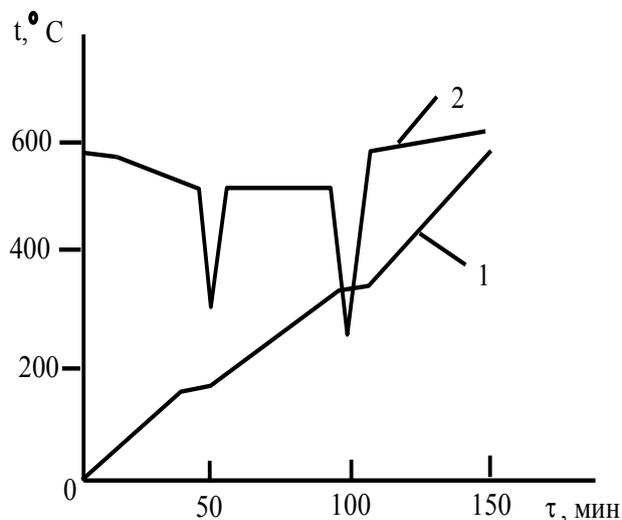


Рис. 9.4. Кривые: 1 – нагревания, 2 – дифференциальная для одного и того же объекта исследования

Данным методом изучают разложение карбоксилатов металлов, различных металлоорганических соединений, оксидных высокотемпературных сверхпроводников. Им также были определена температурная область конверсии угарного газа CO в углекислый CO_2 (при дожигании автомобильных выхлопных газов, выбросов из труб ТЭЦ и т.д.). ДТА применяют для построения фазовых диаграмм состояния систем с различным числом компонентов, для качественной оценки образцов, например, при сравнении разных партий сырья (огнеупоры, сплавы, искусственные силикаты и др.). Данный метод исследований широко используется в самых различных областях науки, техники и технологии. Чаще всего его применяют в минералогии и геохимии.

Например, этим способом Л.Г. Берг получил кривые нагревания и дифференциальную линию солей, которые образуются на лопатках турбины при её эксплуатации. Первый эндотермический эффект, регистрирующийся при $130\text{ }^\circ\text{C}$, указал на наличие в образце бикарбоната натрия Na_2CO_3 . При $240\text{ }^\circ\text{C}$ зафиксирован второй незначительный эндотермический эффект, который относится к полиморфному превращению сульфата натрия Na_2SO_4 . Отмеченный эндотермический эффект при $620\text{ }^\circ\text{C}$ позволил установить существование в образце хлорида натрия NaCl , который образует совместно с сульфатом натрия эвтектику –

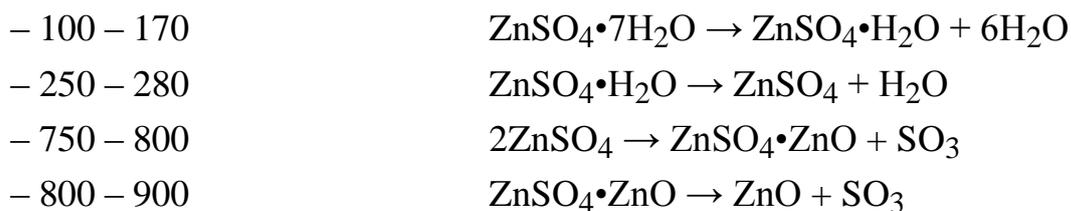
механическую смесь, плавящуюся при данной температуре. Следующий эндотермический эффект, наблюдаемый при 780 °С, соответствует плавлению хлорида натрия. Проведенный химический анализ этого осадка подтвердил состав, установленный по результатам ДТА. В общем было установлено солей натрия: хлорида 61,6 %; карбоната 13,0 %; бикарбоната 9,3 %; сульфата 2,9 % и силиката 14,1 %.

Основной недостаток ДТА заключается в зависимости получаемых результатов от конструкции приборов, условий подготовки образцов, что затрудняет количественное описание изучаемых процессов.

Термогравиметрический метод представляет большой интерес для аналитических целей. С помощью регистрации во времени температуры и потери массы образцом в заданной среде с регулируемой скоростью делают вывод о различных процессах, происходящих с веществом и материалом, например, определяют температуру разложения (и, следовательно, термическую стойкость полимера), а также делают заключения о наличии веществ-компонентов (например, умягчителя, технического углерода, наполнителя, матрицы и др.).

Таким образом, в данном методе результаты гравиметрических исследований совмещают (или они дополняют) с данными термических испытаний.

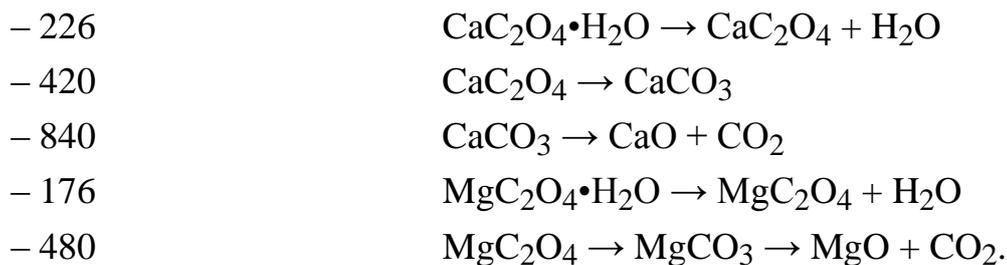
Например, рассмотрим результаты ДТА и ТГА нагревания сульфата цинка $ZnSO_4$. Полученные при этом кривые имеют площадки, которые соответствуют четырем химическим реакциям при определенных температурах, °С:



По результатам исследований можно установить наличие различных форм у анализируемого вещества, процессы их превращений и пределы стабильности этих соединений.

Данным методом можно осуществлять и чисто химические проблемы, установление количественного состава того или иного компонента.

Например, рассмотрим установление концентрации кальция и магния в смеси их оксалатов при прокаливании с повышением температуры, °С выше:



Из полученных процессов делаем вывод, что например, в интервале температур 500 – 700 °С система будет состоять из карбоната кальция CaCO_3 и оксида магния MgO , а при 900 °С и выше – оксидов этих металлов. Рассчитывая массы этих составляющих, можно определить концентрации анализируемых компонентов смеси.

Данные методы ещё наиболее часто применяют для исследования термической стабильности различных полимерных материалов [1]. Разновидностью этого способа является дифференциальный термогравиметрический анализ, при котором посредством электронного дифференцирования импульсов непосредственно получают дифференциальную кривую, максимумы которой характеризуют температуры максимальной скорости деструкции. Существует также термогравиметрия по производной. Это метод, позволяющий получить первую или вторую производную термогравиметрической кривой по времени или температуре.

Установка для ТГА состоит из весов непрерывного взвешивания, печи, приборов, регистрирующих массу образца и температуру, и программного регулятора Т.

Метод ТГА имеет перед изотермическим следующие преимущества:

- требуется значительно меньше данных. Температурная зависимость скорости потери массы образца может быть определена для различных температурных интервалов из результатов одного опыта, в то время как в изотермических методах для исследования каждой температурной области необходим отдельный образец;

- непрерывная регистрация потери массы при различных температурах дает возможность учитывать специфику кинетики деструкции;

- для записи кривой ТГА требуется всего один образец и таким образом исключаются возможные источники неточностей при изучении кинетики разрушения.

Недостатком метода ТГА является то обстоятельство, что потеря массы, обусловленная отщеплением газообразных продуктов деструкции, в отдельных случаях может компенсироваться увеличением массы при протекании процессов окислительной деструкции.

Иногда наблюдается очень хорошая корреляция между данными ТГА и ТИА. Например, ТГА при высокой температуре не регистрирует реакций гидролиза, сопровождающихся образованием большого количества фрагментов разрушенных макромолекул. В связи с этим необходимо проведение подробного анализа продуктов с использованием одного или нескольких аналитических способов, особенно полезно применение хроматографических и спектроскопических методов. Так, если высвобождающиеся при ТГА газообразные продукты анализировать в ИК-спектрометре с Фурье-преобразованием, то можно сказать, какие вещества выделяются и при какой температуре. Такой комплексный метод, сочетающий одновременное использование ТГА и ИКС, уже используется рядом потребителей для анализа как неорганических веществ, так и различных полимеров. В нем во время нагревания образца в ТГ-анализатор поступает поток газа-носителя, уносящий продукты разложения вещества в камеру ИК-спектрометра. Наряду с профильной кривой ТГА всего выделившегося газа записывают спектры функциональных групп в областях спектра $1\ 500 - 2\ 000\ \text{см}^{-1}$ и $2\ 800 - 3\ 000\ \text{см}^{-1}$. Спектральные области для этих двух групп соответствуют отщеплению карбонильной группы вещества и углеводов.

При сочетании ДТА и ТГА получают сведения в широком интервале температур как о потере массы вещества вследствие выделения летучих продуктов разложения, так и о тепловых эффектах, возникающих при этом [1, 13].

Основой термометрического анализа является связь теплового эффекта и концентрации прореагировавшего соединения. В любой термохимической реакции количество поглощаемого или выделяемого тепла (энергии) всегда пропорционально массе реакционной смеси.

Например, тепловой эффект реакции образования хлорида серебра по уравнению $\text{AgNO}_3 + \text{NaCl} \rightarrow \text{AgCl} + \text{NaNO}_3$ составляет $-17,1$ кал. Поэтому, если для проведения реакции потребовалось 100 мл воды, то легко можно рассчитать на сколько понизилась температура 1 г реагирующего нитрата серебра. Результат следующий – температура уменьшилась на $1,006\ ^\circ\text{C}$.

Обычно раньше температуру измеряли термисторами. Точность такого определения составляла сотые доли градусов. В настоящее время анализ осуществляют директермом – прибором, который производят на венгерских специальных приборостроительных заводах.

Механизм исследования заключается в следующем. Анализируемый раствор наливают в термоизолируемый сосуд Дьюара. Далее сюда

опускают шесть специальных пипеток, в которых находятся реагенты для установления тех или иных ионов, содержащихся в растворе. Реакционный сосуд снабжен мешалкой, в него же помещен чувствительный термистор. Мешалку включают только после выравнивания температуры во всем объеме. Реагент вводят специальным приспособлением и после этого замеряют установившуюся температуру (T). Далее добавляют второй реагент и определяют вновь изменение T . Так поступают пока не будут введены все реактивы на анализируемые объекты.

Данным методом одновременно можно проводить установление не менее шести компонентов. Используя калибровочные графики, по ΔT определяют концентрации анализируемых ионов.

Прибор снабжен несколькими шкалами, по которым производят отсчеты тепловых эффектов, концентраций анализируемых объектов и др. В схему установки для поддержания постоянной температуры включен специальный калорифер. В связи с этим потери тепла в окружающую среду составляют всего лишь 10^{-5} °C/с. Весь анализ осуществляют за 15 – 20 минут не более. Такими приборами можно определять двадцать четыре различных иона. С применением этой методики разработан анализ шлаков и цементов на присутствие оксидов кремния SiO_2 , кальция CaO , бария BaO , магния MgO , железа FeO , марганца MnO , титана TiO_2 , алюминия Al_2O_3 , серы в шлаках; составов гальванических ванн на наличие катионов никеля(II), анионов хлора(I), борной кислоты H_3BO_3 и других [13].

Форма кривых зависит от таких кинетических параметров как порядок реакции, предэкспоненциальный множитель и энергия активации. Построив соответствующий график и определив угол наклона прямой, можно рассчитать энергию активации процессов термического разложения.

Дифференциальная сканирующая калориметрия (ДСК) – метод, весьма схожий с ДТА – фиксирует зависимость от температуры теплового потока dH/dT (Дж/с), требуемого для поддержания одинаковыми T образца и эталона. Кривая ДСК по форме такая же, как и в методе ДТА, но по площади пиков можно рассчитать тепловые эффекты [1].

В ДТА образец и эталон нагреваются одним источником теплоты, а температуру измеряют введенными в них чувствительными датчиками. Характерными чертами ДСК являются наличие индивидуальных нагревателей для калориметрических камер образца и эталона, а также используемый принцип сбалансированного нуля. Калориметр состоит из введенных в электрическую цепь нагревателя контуров средней и диф-

ференциальной температур. Первый обеспечивает изменение T образца и эталона с заданной программным устройством постоянной скоростью, а второй – при возникновении в образце эндо- или экзоэффектов устраняет путем автоматической регулировки силы тока нагревателя различие в температурах образца и эталона, поддерживая температуру камеры образца всегда равной температуре камеры эталона. Количество теплоты в единицу времени, т.е. необходимый для этого тепловой поток (или «тепловая мощность») фиксируется как функция от температуры.

При проведении испытаний образец помещают на тарелочку, которую устанавливают в калориметр на термопару. Параллельно контрольную тарелочку без образца помещают на другую термопару. В процессах нагрева и охлаждения термопары измеряют количество выделяемого или поглощаемого тепла; графические данные представляют собой разность между энергией потока и температурой в камере. Форма и размеры образца не влияют на результаты: образец может иметь массу от 5 до 15 мг и быть даже целым изделием.

Согласно работам первого теоретика метода ДСК – А. Грея – выделение или поглощение теплоты в единицу времени dH/dt можно представить суммой трех составляющих: $dH/dt = -dq/dt + (C_{об} - C_{эт}) dT/dt - R C_{об} d^2q/dt^2$, где I – это dq/dt – регистрируемый тепловой поток, т.е. экспериментальная кривая; II – $(C_{об} - C_{эт})dT/dt$ – смещение базовой линии от нулевого уровня, где $C_{об}$ и $C_{эт}$ – теплоемкости образца и эталона, dT/dt – скорость изменения температуры нагревателя; III – $RC_{об}d^2q/dt^2$ – тангенс угла наклона экспериментальной кривой в любой точке, умноженный на постоянную $RC_{об}$. Эта постоянная определяет разрешающую способность прибора; R – термическое сопротивление (ТС) тепловому потоку. Как в методе ДТА, так и ДСК оно складывается из двух составляющих: $R = R_0 + R_{об}$, где R_0 – ТС прибора, возникающее вследствие раздельного расположения нагревателя и образца, $R_{об}$ – параметр, определяемое термосопротивлением самого образца и факторами, влияющими на термический контакт поверхности объекта и ячейки (формой образца, способом его укладки и качеством запрессовки в ячейке). Относительно $R_{об}$ отметим, например, что для металлических образцов с массой в несколько мг, предварительно расплавленных в ячейке, термический контакт с ней можно считать идеальным и $R_{об} = 0$. С другой стороны, при увеличении массы образца растет вклад его термосопротивления в общее значение R за счет увеличения толщины теплопроводящего слоя. Этот вклад может оказаться определяющим:

общее термосопротивление тогда зависит в основном от теплопроводности образца; на этом основано использование метода ДСК для исследования теплопроводности твердых тел.

Высота максимумов ДТА и ДСК и температуры их проявления возрастают при увеличении скорости нагрева. Это ухудшает разрешение переходов, поэтому оптимальной считается скорость изменения температуры от 1 до 20 град/мин, при которой эффективная частота методов близка к 0.1 Гц. ДТА и ДСК имеют высокие чувствительность и разрешение к переходам при температуре выше T_c , особенно к процессам, сопровождающимся тепловыми эффектами, но не фиксируют переходы ниже T_c .

Использование чрезвычайно малых по массе образцов может иногда существенно увеличивать разрешающую способность и информативность метода ДСК, быть полезным при решении тонких физических задач.

Кинетические параметры, в частности, порядки реакции и величины энергии активации, рассчитывают по данным термического анализа, чаще всего – по кривым ТГА с программируемым изменением температуры. Эти результаты весьма полезны при сопоставлении, однако на их основе не следует делать далеко идущие выводы. В большинстве случаев реакции термического разложения представляют собой сложные процессы, протекающие в несколько более или менее выраженных стадий. Кроме того, в ходе протекания реакции и при подъеме температуры происходят изменения физических и химических свойств среды; вследствие этого обсуждаемые кинетические параметры обычно не имеют непосредственной связи с происходящими первичными процессами разложения.

Все методы термического анализа включены в ГОСТ Р 53293-2009 «Пожарная опасность веществ и материалов. Материалы, вещества и средства огнезащиты. Идентификация методами термического анализа» [16].

Дериватография – комплексный метод исследования химических и физико-химических процессов, происходящих в веществе в условиях программированного изменения температуры. Основана на сочетании дифференциального термического анализа (ДТА) с одним или несколькими физическими или физико-химическими методами, например, с термогравиметрией, термомеханическим анализом (дилатометрия), масс-спектрометрией и эманационным термическим анализом. Во всех случаях наряду с превращениями в веществе, происходящими с тепловым эффектом, регистрируют изменение массы образца (жидкого или твердого). Это позволяет сразу однозначно определить характер процессов в веществе, что невозможно сделать по данным только ДТА или др.

термическими методами. В частности, показателем фазового превращения служит тепловой эффект, не сопровождающийся изменением массы образца.

Прибор, регистрирующий одновременно результаты термического и термогравиметрического изменения, называется дериватографом. В нем держатель с исследуемым веществом помещают на термопару, свободно подвешенную на коромысле весов. Такая конструкция позволяет записывать сразу 4 зависимости: разности температур исследуемого образца и эталона, который не претерпевает превращений, от времени, изменения массы от температуры (термогравиметрическая кривая), скорости изменения массы, т.е. производной dm/dt , от температуры (дифференциальная термогравиметрическая кривая) и температуры от времени. При этом удается установить последовательность превращений вещества и определить количество и состав промежуточных продуктов. Наиболее применяемыми в настоящее время являются дериватографы марок 1000 Д и С «МОМ», выпускаемые фирмами Венгрии, их максимальная температура эксплуатации составляет 1 500 °С.

Вопросы для самопроверки

1. Дайте определение термических методов.
2. Покажите принципы классификации термических методов анализа и их типы.
3. Что такое термогравиметрия? Её преимущества и недостатки
4. Что такое термовесы. Опишите их и укажите способ действия.
5. Дайте определение метода дифференциального термического анализа. Покажите, в чем он заключается. Укажите области его применения.
6. Метод дифференциальной сканирующей калориметрии: определение, достоинства и недостатки. Применение метода для исследования различных материалов.

10. Акустический и магнитный контроль материалов.

10.1. Акустические методы

Акустические методы являются способами неразрушающего контроля. Они охватывают задачи дефектоскопии, исследований физико-механических свойств материалов и измерение размеров объектов анализа [4, 8, 23]. Для обоснованного ознакомления с методами и средствами

контроля необходимо вспомнить физические основы излучения и получения акустических волн. Основное внимание больше всего уделяется методу отражения, получившему наиболее широкое распространение на практике.

Родоначальником метода ультразвукового контроля является чл.-кор. АН СССР С.Я. Соколов. В 1929 году он предложил теневой метод дефектоскопии и запатентовал свое изобретение во многих странах. Достаточно широкое распространение методы акустики приобрели в наше время, когда требуется более надежный контроль качества изготавливаемой продукции.

Акустические волны и их распространение. Акустическими являются механические колебания частиц упругой среды. Акустические волны – это процесс распространения механического возмущения в среде. В широком смысле понятие «акустика» представляет собой учение об упругих волнах.

Под инфразвуком и ультразвуком понимают колебания упругой среды, частоты которых лежат за нижним и верхним пределом слышимости человеческого уха, соответственно. При неразрушающем контроле материалов применяют колебания звукового и ультразвукового диапазона частот от 50 Гц до 50 МГц.

Колебания происходят в области упругих деформаций среды, где напряжения и деформации связаны пропорциональной зависимостью. Упругие волны характеризуются параметрами: длиной λ , частотой f и скоростью распространения C , которые связаны между собой соотношением $\lambda = C/f$.

В зависимости от упругих свойств могут распространяться различные колебания, отличающиеся направлением смещения движущихся частиц: продольные, поперечные (сдвиговые), поверхностные, нормальные и др.

Если колебания частиц происходят в направлении, совпадающем с таковым распространения среды, то их называют продольными, характеризующимися волнами расширения-сжатия.

В неограниченном пространстве скорость распространения продольных волн связана с модулем объемной упругости E (модуль Юнга), плотностью и коэффициентом сопротивления окружающей среды.

Если направление колебаний частиц среды перпендикулярны таковым распространения волны, то их называют поперечными или сдвиговыми. Они могут распространяться только в твердом состоянии,

которое обладает упругостью формы, т.е. способно сопротивляться деформации сдвига.

Скорость распространения сдвиговых волн в неограниченном пространстве определяется модулем сдвига G и плотностью среды.

На свободной поверхности твердого тела могут распространяться поверхностные волны (ПВ), носящие имя Релея. По характеру траектории частиц ПВ как бы состоит из комбинаций продольных и поперечных волн. Её успешно применяют для выявления дефектов вблизи поверхности изделия.

Коэффициент Пуассона μ , являющийся характеристикой ПВ, связан с модулями упругости и сдвига соотношением $\mu = (E/2G) - 1$. Так как для большинства металлов G примерно составляет $0,38 E - 0,40 E$, то для скоростей распространения волн выполняется условие: $C_{\text{пр}} > C_{\text{попер}} > C_{\text{пов}}$. Поэтому при акустическом контроле, как правило, применяют продольные волны в излучателях.

При распространении волн в плоских телах и образцах с постоянной толщиной (листы, тонкие пластинки, проволока) могут возникать нормальные волны Лэмба. Они также состоят из комбинаций продольных и сдвиговых волн. В тонких листах можно возбудить определенное число симметричных и антисимметричных волн, отличающихся фазовыми и групповыми скоростями, смещениями и напряжениями по толщине листа. Характер смещений частиц и напряжений обуславливает деформацию листа: при рассмотрении симметричных волн лист профилируется в направлении волны, антисимметричных – изгибается. Скорость распространения нормальных волн определяется частотой колебаний и толщиной изделия.

В неограниченной однородной изотропной среде распространение упругих волн имеет пространственный характер. В зависимости от формы фронта волны могут быть плоскими, сферическими и цилиндрическими.

Плоские волны возбуждаются колеблющейся пластиной, если ее поперечные размеры значительно превосходят λ . Волновые поверхности плоской волны имеют вид параллельных плоскостей.

Точечный источник или колеблющийся шарообразный предмет малых размеров вызывает сферические волны, поверхности которых имеют вид концентрических окружностей.

Цилиндрические тела (стержни), длина которых значительно больше его поперечных размеров, являются возбудителями соответствующих волн. Их поверхности в данном случае имеют вид концентрических цилиндров.

На очень больших расстояниях от источника сферические и цилиндрические волновые поверхности становятся практически плоскими.

Методы получения ультразвука. Существует несколько различных по своей природе способов получения ультразвука. Их можно разбить на три основные группы: механические, магнитострикционные и пьезоэлектрические.

Механические методы получения мощных источников звуковых и ультразвуковых волн используют обычно в газообразной среде. К ним относятся свистки (до 100 кГц), газоструйные генераторы (до 500 кГц, мощностью до 150 Вт) и сирены. Наиболее эффективными по мощности создаваемых колебаний, диапазону частот и экономичности являются сирены.

Магнитострикционные излучатели применяются для генерирования низкочастотных ультразвуков (до 200 кГц). Их действие основано на явлении магнитострикции в переменном магнитном поле. Данный эффект заключается в том, что если стержень, изготовленный из магнитного материала, удлиняется или укорачивается под воздействием нагрузки, то в намотанной на него катушке возникает электродвижущая сила. Явление это обратимо.

Так, если переменное напряжение приложено к обмотке стержня, находящегося в магнитном поле, то стержень будет вибрировать с частотой приложенного напряжения и с амплитудой, пропорциональной удлинению. Данные приборы получили наибольшее распространение для испускания ультразвука в жидкую среду.

Пьезоэлектрические излучатели применяются для генерирования звуков с частотой до 50 МГц. При подаче на электроды электрического напряжения пластина изменяет свои размеры или испытывает деформацию сдвига вследствие обратного пьезоэффекта. В данном случае пластина работает как излучатель. Наоборот, если пьезопластина воспринимает импульс давления или сдвига (акустическую волну), то на электродах из-за прямого пьезоэффекта появятся электрические заряды. В этом случае пластина работает как приемник.

В жидких и твердых телах в качестве электромеханических преобразователей энергии для возбуждения ультразвуковых волн чаще всего применяют излучатели, основанные на пьезоэлектрическом эффекте.

Основные методы акустического контроля металлов. Акустические методы делят на две большие группы: активные, использующие излучение и прием акустических колебаний и волн и пассивные – созданные только на приеме колебаний и волн. В каждой группе выделяют способы,

основанные на возникновении в объекте контроля бегущих и стоячих волн или колебаний.

Активные акустические методы разделяют на подгруппы, в которых используют прохождение и отражение волн и комбинированные.

Способы прохождения предполагают наличие двух преобразователей (излучающего и приемного), которые располагаются по разные стороны объекта контроля. Применяют как импульсное, так и непрерывное излучение. К этой подгруппе относят следующие методы дефектоскопии.

Теневой способ основан на регистрации уменьшения амплитуды прошедшей волны (сквозного сигнала) под влиянием дефекта. Так как ультразвуковые колебания вводятся с одной стороны, а принимаются с другой, то для контроля необходим доступ к изделию с обеих сторон. Основные области применения – испытание на расслоение многослойных материалов из металлов (качество сцепления покрытий, биметаллы, многослойные стали и т.д.) и неметаллов типа стеклотекстолитовых панелей, покрышек автомобильных и авиационных колес и т.п.

Велосимметрический метод сформирован на анализе изменения скорости упругих волн, связанном с наличием дефекта. Например, если в тонком изделии распространяется поперечная волна, то появление расслоения снижает ее скорость. Такое уменьшение определяют по сдвигу фазы прошедшей волны. Этот метод используют для выявления дефектов (расслоений и непроклеев) в неметаллических покрытиях и слоистых пластинах, а также для контроля сварных швов.

В способах отражения применяют один или два преобразователя. Как правило, используют импульсное излучение. Их ярким представителем является эхо-метод. Он основан на регистрации эхо-сигнала от дефекта. На экране индикатора обычно наблюдают первый импульс, являющийся посланным (зондирующим), а также второй отраженный от противоположной – донной поверхности изделия и эхо-сигнал от дефекта. Время прихода двух последних импульсов пропорционально глубине залегания изъяна и толщине изделия.

Этим способом проверяют до 90 % всех объектов. Применяя волны различных типов, с его помощью решают задачи дефектоскопии поковок, литья, сварных соединений, многих неметаллических материалов. Эхо-метод используют также для измерения геометрических размеров изделий.

Фиксируя время прихода донного сигнала, и зная скорость ультразвука в материале, определяют толщину изделия при одностороннем доступе.

А если толщина изделия известна, то наоборот, по донному сигналу измеряют скорость, оценивают затухания ультразвука, и уже по этим параметрам устанавливают физико-механические свойства материалов.

В комбинированных методах используют как принципы прохождения, так и отражения акустических волн. К этой подгруппе относят следующие способы дефектоскопии.

Эхо-сквозной метод фиксирует первый сквозной сигнал, второй, двукратно отраженный в изделии, а в случае появления полупрозрачного дефекта и эхо-сквозные третий и четвертый, соответствующие отражениям от изъяна волн, идущих от верхней и нижней поверхности. Большой непрозрачный дефект обнаруживают по исчезновению или сильному уменьшению первого и второго сигнала, то есть теневым способом. Полупрозрачные или небольшие дефекты обнаруживают по появлению третьего и четвертого сигналов.

Импедансный метод основан на анализе изменения механического или входного акустического импеданса участка поверхности контролируемого объекта, с которым взаимодействует преобразователь. В высокочастотных импедансных дефектоскопах колеблющимся элементом является пьезопластина преобразователя. Появление дефекта типа расслоения вблизи поверхности изделия изменяет входной акустический импеданс, а следовательно, и режим колебаний генератора, что свидетельствует о наличии дефекта. В низкочастотных импедансных дефектоскопах преобразователем служит колеблющийся стержень, опирающийся на поверхность изделия. Между ними нет контактной жидкости (сухой контакт). Появление поверхностного дефекта в виде расслоения делает расположенный над дефектом участок поверхности более гибким, то есть снижает его механический импеданс. В результате изменяется режим колебаний стержня, в частности уменьшаются механические напряжения на приемнике ультразвуковых колебаний, что служит признаком дефекта.

Резонансный метод основан на использовании зависимости параметров упругих колебаний в условиях резонанса от наличия дефекта в контролируемом объекте. Стенки изделия пьезопреобразователем возбуждают ультразвуковые волны. Частоту колебаний модулируют. Фиксируют частоты, на которых возбуждаются резонансы колебаний. По резонансным частотам определяют толщину стенки изделий и наличие дефектов. Последние, параллельные поверхности изделий, вызывают погрешность измеряемой толщины, а расположенные под углом – исчезновение резонансных явлений. Таким образом, этот способ

используют для измерения толщины изделия при одностороннем доступе, выявления зон коррозионного поражения, непроая и непрокля в листовых соединениях, расслоений в тонких листах и т.д.

Пассивные акустические методы. К ним можно отнести акустико-эмиссионный метод. Он основан на анализе параметров упругих волн акустической эмиссии. Наиболее характерными источниками волн являются аллотропические превращения, движение скоплений дислокаций, возникновение и рост трещин. Контактующие с изделием пьезопреобразователи, принимающие упругие волны, позволяют установить наличие источника эмиссии, а при обработке сигналов от нескольких преобразователей – и расположение.

К пассивным акустическим методам, основанным на возбуждении колебаний объекта контроля, относятся диагностические: вибрации и шума. При использовании первого способа анализируют параметры вибрации какой-либо отдельной детали или узла (ротора, подшипника, лопатки турбины) приемниками контактного типа. Вторым методом исследуют спектр шумов работающего механизма на слух или с помощью микрофонных приемников.

По частотному признаку все существующие акустические методы делят на низко- и высокочастотные. К первым относят колебания в звуковом и низкочастотном (до нескольких десятков кГц) ультразвуковом диапазоне частот; ко вторым – в высокочастотном (от нескольких сотен кГц до 50 МГц) интервале. Для контроля металлов преимущественно используют последние.

Преимущества:

1. Ультразвуковой метод является единственным способом дефектоскопии крупных изделий, так как ни рентгеновские, ни гамма-лучи не могут проникнуть сквозь большие толщии металла. В то же время ультразвуковым методом могут быть обнаружены трещины независимо от толщины исследуемого изделия.

2. На обнаружение дефектов требуется гораздо меньше времени, чем в рентгеновском и гамма-методе.

3. Работа с ультразвуковым дефектоскопом безопасна для человека.

Недостатки:

1. Неблагоприятное влияние структуры основной массы металла (поры, включения чугуна, крупнозернистость и т.д.) на возможность дефектоскопии.

2. Для получение четкого отражения от дефекта необходимо, чтобы его размеры были одного порядка с длиной ультразвуковой волны или несколько больше нее.

3. Трудность испытания образцов небольших размеров и сложной конфигурации. В этом случае приходится пользоваться особой, применительно к данному конкретному случаю, конструкции щупов, что не всегда приводит к хорошим результатам.

4. Методы ультразвукового контроля нельзя отнести к универсальным, так как разные способы имеют свои особые преимущества.

Применение методов ультразвука. Общеизвестно использование ультразвуковой дефектоскопии для контроля внутренних пороков, дефектов в металлоизделиях. Большая проникающая способность ультразвуковых колебаний ставит ее на одно из первых мест среди прочих разнообразных физических методов дефектоскопии без разрушения испытуемых изделий. Область применения импульсной ультразвуковой дефектоскопии металлов весьма широка: детали турбин и двигателей внутреннего сгорания, автомобилей, поездов и самолетов, рельсы, поковки, листовые материалы, трубопроводы, крепежные шпильки, заклепочные соединения котлов и самая разнообразная продукция прокатных, кузнечных и прессовых цехов. Кроме импульсных методов ультразвуковой дефектоскопии, существует несколько различных по своей физической природе способов обнаружения изъянов с помощью незатухающих колебаний. К ним следует отнести проверку резонансным способом толщин изделий, доступ к которым возможен с одной стороны. С подобного вида измерениями мы встречаемся при проверке зон коррозионного разъедания стенок котлов, трубопроводов и обшивки судов. Незатухающие колебания используются также при проверке дефектов в автомобильных покрышках, осуществляемой посредством так называемого теневого метода; им же определяются зоны непропая и расслоя в тонких стальных листах и абразивных кругах.

Однако методы ультразвукового контроля не ограничиваются только одной дефектоскопией. Так, измеряя скорость распространения и коэффициент поглощения ультразвука в различных средах, можно судить об упругих параметрах материала – плотности, вязкости и модуле упругости, ибо они-то и определяют величины скорости и поглощения ультразвуковых колебаний. При этом появляется возможность связать данные подобных измерений со структурой испытуемых материалов. Например, по величине поглощения звука в металлах можно определять

размер зерна, а следовательно, и структуру исследуемого металлического материала. По результатам вычисления скоростей распространения продольных и поперечных ультразвуковых волн находят упругие константы (модули Юнга и сдвига, коэффициента Пуассона) металлов и таких материалов, как каучук, пластмасса, стекло, фарфор, лед. А так как подобные измерения позволяют исследовать также кинетику процессов, происходящих в твердых телах, то этим методом можно контролировать напряженное состояние материала, например, измерять модули упругости сильно нагруженных железобетонных или стальных конструкций.

Проведенный краткий обзор позволяет сделать вывод, что для контроля изделий существуют многочисленные методы акустической дефектоскопии.

Однако ни один из перечисленных методов ни в состоянии удовлетворить всем требованиям. Каждый метод имеет свою область применения, в пределах которой он является наиболее эффективным [4].

Принцип действия *акустических дефектоскопов* основан на регистрации параметров упругих колебаний, возбужденных в объекте контроля. Шире других применяются ультразвуковые эходефектоскопы.

Пьезоэлектрический искатель 1 служит для преобразования импульсов переменного напряжения в упругие ультразвуковые колебания, излучения их в исследуемом образце, приема отраженного от дефектов ультразвука и преобразования его в электрические сигналы. Генератор 2 зондирующих импульсов вырабатывает радиоимпульсы напряжения для возбуждения излучателя искателя. Усиливающий комплекс 3 состоит из усилителя высокой частоты и детектора. Синхронизатор 4 служит для обеспечения синхронной работы основных блоков дефектоскопа. Он одновременно запускает генераторы 2 и 5, которые вырабатывают линейно изменяющееся напряжение развертки электронно-лучевой трубки 6. На ее экране формируется изображение в виде трех импульсов; зондирующего а; донного б, соответствующего отражению ультразвука от «дна» объекта; импульса дефекта в, расположенного между первыми двумя. Измеритель 7 предназначен для замера времени t распространения ультразвука до дефекта и обратно. Селектор 8 позволяет анализировать эхосигнал от дефекта по времени и амплитуде. Блок 9 временной регулировки чувствительности служит для выравнивания амплитуд сигналов от дефектов, залегающих на разной глубине (рис. 10.1).

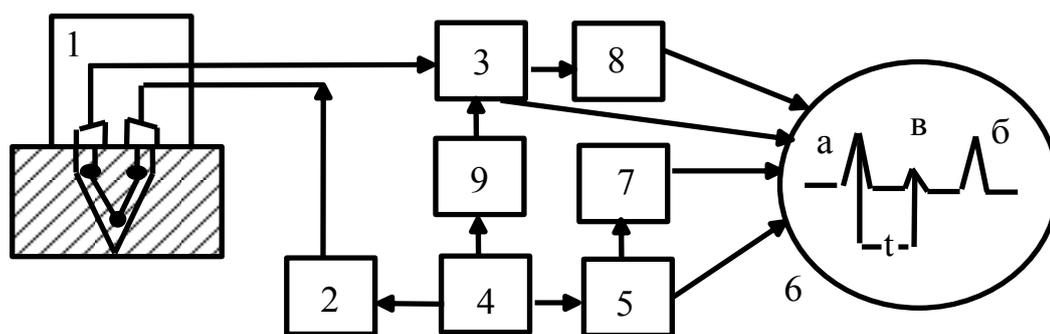


Рис. 10.1. Структурная схема импульсного ультразвукового дефектоскопа

Ультразвуковые дефектоскопы (УЗД) предназначены в основном для контроля объектов из металлов и сплавов, а также сварных соединений. Возможен также контроль пластика, резины, стекла, фарфора, керамики, т.е. материалов с относительно высоким коэффициентом затухания ультразвука a (Нп/м), определяемым как расстояние, на котором амплитуда плоской акустической волны убывает в e раз. Важный параметр УЗД – максимальная глубина прозвучивания – обратно пропорционален a и убывает с ростом частоты акустических колебаний. Второй важный параметр – мертвая зона (или минимальная глубина прозвучивания) – определяется минимальной глубиной залегания искусственного дефекта в виде цилиндра диаметром 2 мм, надежно выявляемого дефектоскопом. Третий параметр – чувствительность – определяется обычно её порогом, или предельной величиной, – минимальными размерами искусственного отражателя ультразвука, который может быть обнаружен дефектоскопом. Мерой порога чувствительности (ПЧ) служит площадь отверстия с плоским дном, ориентированным перпендикулярно акустической оси искателя. ПЧ зависит от режима работы УЗД, материала и формы контролируемого образца, состояния его поверхности и обычно составляет несколько квадратных миллиметров. Поскольку максимальная глубина прозвучивания материалов с большим a у УЗД мала, то объекты из таких материалов контролируют акустическими дефектоскопами (АД), работающими в звуковом диапазоне частот. При работе с АД в отличие от УЗД не требуется акустического контакта с образцом через слой смазывающей жидкости (глицерин, масло, спирт), а используется сухое взаимодействие.

Акустические дефектоскопы применяют также для контроля физико-механических характеристик пластика и композиционных материалов на их основе (дефектоскопы звукового диапазона типа АД), керамики, фарфора, стекла (ультразвуковые дефектоскопы). Например, ультра-

звуковые дефектоскопы применяют для контроля пористости фарфорового тела опорных стержневых изоляторов на напряжение 110 кВ по скорости распространения ультразвука при продольном прозвучивании. Ультразвуковой контроль позволяет заменить трудоемкий и длительный процесс фуксинных проб, основанный на контроле глубины проникновения красящего вещества – фуксина в тело изолятора при выдержке последнего под высоким давлением в фуксиновой ванне в течение нескольких часов с последующим отрезанием образца от торца изолятора.

Качество печатных плат, особенно многослойных, проверяется ультразвуковыми дефектоскопами. На дефектограммах обнаруживаются расслоения и пустота в диэлектрике, отслоение проводников от диэлектрика, посторонние включения и т.д.

Акустический контроль сварных соединений проводят с помощью универсальных дефектоскопов, как правило, эхо-методом. Угол ввода колебаний выбирают так, чтобы расстояние от искателя до сварного шва было минимальным; направление акустического луча как можно ближе к нормали по отношению к сечению, в котором площадь ожидаемых дефектов максимальная. Искатель ведут по траектории, а для повышения надежности контроля в процессе сканирования его непрерывно поворачивают на угол φ равный 10–15 °, и прозвучивают с двух сторон. Швы нахлесточных соединений контролируют со стороны основного листа однократно отраженным лучом, а контактной сварки – проверяют эхо-методом, сварные точки – зеркально-теневым. При этом дефекты типа слипания не выявляются. Они могут быть обнаружены вихретоковыми дефектоскопами.

Качество паяных и сплавных соединений силовых полупроводниковых приборов также проверяют ультразвуковыми методами. Обнаруживают дефекты типа непропаев и пор диаметром более 1 мм в паяных соединениях кремний-вольфрам.

Для контроля герметичности корпусов приборов и аппаратов применяют акустические методы течеискания. Они основаны на регистрации проникающих сквозь течи веществ и позволяют выявить сквозные дефекты, которые из-за малых размеров невозможно обнаружить визуально или другими неразрушающими методами. Наиболее совершенны масс-спектрометрические течеискатели чувствительные элементы, которых реагируют на пробное вещество. В качестве последнего обычно используется гелий, обладающий высокой проникающей способностью. Масс-спектрометрический гелиевый течеискатель ПТИ-10 позволяет регистрировать течи до $5 \cdot 10^{-3} \text{ м}^3 \cdot \text{Па/с}$ в вакуумных корпусах,

помещенных в атмосферу гелия, или утечки гелия из корпуса в атмосферу до $5 \cdot 10^{-11} \text{ м}^3 \cdot \text{Па/с}$. Галогенный течеискатель типа ГТИ-6 фиксирует утечки хладона-12 в атмосферу с порогом чувствительности $5 \cdot 10^{-7} \text{ м}^3 \cdot \text{Па/с}$ и парциальное давление газа $6,65 \cdot 10^{-6} \text{ Па}$ в вакуумированном объеме. Манометрические течеискатели обнаруживают разгерметизацию по изменению избыточного давления в корпусе. Они просты в устройстве, но предельный порог чувствительности не ниже $5 \cdot 10^{-6} \text{ м}^3 \cdot \text{Па/с}$. При большом объеме контроля применяют автоматизированные установки, в основном масс-спектрометрические и манометрические. Производительность контроля таких установок может достигать до 3 000 изделий в час. Разгерметизация корпусов может быть обнаружена также по акустическим излучениям, возникающим при истечении воздуха или газа через отверстия. Акустические шумы истечения анализируют методами акустической эмиссии (АЭ) при создании избыточного внутреннего или наружного давления в герметичных объемах. Сигналы АЭ преобразуют в электрические обычно с помощью пьезоэлектрических преобразователей и обрабатывают специальной аппаратурой. Используя метод триангуляции, можно локализовать источник АЭ по сигналам нескольких преобразователей. Например, установка АФ-15 работает в диапазоне частот 20–2 000 кГц, имеет 17 полосовых фильтров, два измерительных канала, а АФ-33 – в диапазоне частот 200–500 кГц и имеет 32 канала.

Акустические толщиномеры позволяют измерять толщину металлических и неметаллических (стекло, пластмасса, керамика) ОК при одностороннем доступе к ним. Наибольшее распространение получили эхоимпульсные ультразвуковые приборы, принцип действия которых основан на измерении времени между излученным и отраженным от «дна» образца импульсами ультразвука. Выпускаются также автоматизированные толщиномеры, предназначенные для контроля толщины стенок труб в производственном потоке. Для большинства приборов данного типа необходим акустический контакт пьезопреобразователя с определяемым объектом, осуществляемый через слой смазки или с помощью жидкостной ванны (иммерсионный вариант).

Приборы для контроля физико-механических свойств называют еще структуроскопами, так как данные параметры и характеристики (твердость, прочность, пластичность и т.п.) тесно связаны с их структурой (размеры и форма зерна в металлах и сплавах, анизотропия). В акустическом оборудовании этой группы используется связь данных свойств со скоростью распространения и затухания ультразвука. Они чаще

всего применяются для определения размеров зерна в металлах и сплавах, упругих постоянных, обнаружения межкристаллитной коррозии и т.д.

11.2. Магнитный контроль материалов

Магнитные свойства материалов. Способность вещества – магнетика намагничиваться в магнитном поле называется магнитной восприимчивостью χ . В зависимости от её величины магнетики делятся на три группы: диамагнетики ($\chi \gg -1$), парамагнетики ($\chi > 0$) и ферромагнетики ($\chi \gg 1$). Интенсивность намагничивания называется магнитной проницаемостью μ (Гн/м).

Магнитные свойства вещества обуславливаются движением электронов в атомах. Вещества, в которых электроны движутся таким образом, что их магнитные моменты параллельны, называются ферромагнетиками. Ферромагнетики обладают самопроизвольной намагниченностью. К ферромагнетикам относятся железо, никель, кобальт и их сплавы, а также ряд редкоземельных металлов (гадолиний и др.). Выше определенной температуры (точки Кюри) ферромагнетизм исчезает, так как тепловое движение атомов кристалла нарушает параллельную ориентацию магнитных моментов.

Ферромагнетики широко применяют в электротехнике, электронике, приборостроении и других отраслях промышленности.

Если поместить ферромагнетик в размагниченном состоянии в магнитное поле и увеличить его напряженность H (А/м) до H_s , то намагниченность B ферромагнетика будет увеличиваться до значения B_s , до насыщения – при дальнейшем увеличении напряженности намагниченность вещества не изменяется. При последующем уменьшении напряженности магнитного поля от H_s до $-H_s$ намагниченность образца будет изменяться по кривой до $-B_s$. Причем при H , равной 0, чтобы намагниченность ферромагнетика B_r достигла 0, напряженность поля надо изменить до $-H_s$.

Напряженность магнитного поля, необходимая для полного размагничивания образца, называется коэрцитивной силой. Если её далее изменять от $-H_s$ до $+H_s$, то намагниченность образца будет изменяться до B_s . Кривые образуют петлю магнитного гистерезиса. Площадь этой петли пропорциональна количеству теплоты, выделяющейся в единице объема ферромагнетика за один цикл его перемагничивания.

В зависимости от величины коэрцитивной силы H_c , намагниченности B и ширины петли гистерезиса ферромагнитные материалы делятся на магнитно-мягкие ($H_c < 80 - 800$ А/м) и магнитно-твердые ($H_c > 800 - 8\,000$ А/м).

Магнитомягкие материалы имеют малое значение коэрцитивной силы H_c , поэтому способны намагничиваться до насыщения даже в слабых магнитных полях. Они обладают следующими свойствами: узкая петля гистерезиса небольшой площади при высоких значениях индукции и небольшой коэрцитивной силой $H_c < 4$ кА/м; однородность структуры; минимальные механические напряжения; минимальное количество примесей и включений и незначительная кристаллографическая анизотропия.

Магнитомягкие материалы (МММ) применяют для деталей, подвергаемых переменному намагничиванию (сердечники трансформаторов). МММ с округлой петлей гистерезиса применяют для работы в низкочастотных магнитных полях. Магнитные материалы с прямоугольной петлей гистерезиса применяют для изготовления устройств магнитной памяти.

Магнитотвердые материалы (МТМ) имеют большие значения коэрцитивной силы H_c , трудно намагничиваются, но способны длительное время сохранять намагниченность. Они обладают широкой петлей гистерезиса с большой коэрцитивной силой $H_c > 4$ кА/м и наличием однодоменных структур, возникающих в небольших объемах магнитного вещества. МТМ служат для изготовления постоянных магнитов.

Все магнитные методы контроля основаны на регистрации эффекта взаимодействия магнитного поля с контролируемыми объектами [4, 23].

Принцип действия *магнитных дефектоскопов* (МД) основан на регистрации магнитных полей рассеяния дефектов при намагничивании ферромагнитных образцов.

Для фиксации применяют магнитный порошок, магнитную ленту, феррозонды, преобразователи Холла, индукционные, магниторезистивные и магнитодиодные преобразователи.

Магнитопорошковый контроль. Сущность этого метода состоит в том, что на поверхность намагниченной детали наносят ферромагнитный порошок. Под действием втягивающей силы магнитных полей рассеяния частицы порошка ориентируются по направлению магнитных силовых линий, перемещаются и скапливаются над дефектами, обрисовывая их контуры.

Порошки можно применять в сухом виде с размером частиц 5–10 мкм, но лучше в виде суспензий с керосином, маслом, мыльным раствором или в виде магнитного аэрозоля. Используют цветные, а также магнитолюминисцентные порошки, проявляющиеся под действием ультрафиолетового излучения. Магнитопорошковый метод применяют при непрерывном намагничивании в приложенном поле, пользуясь также остаточной намагниченностью изделий. Первым способом наиболее часто контролируют изделия из магнитомягких материалов с коэрцитивной силой H_c менее 16 А/см, вторым – магнитотвердые с H_c более 16 А/см.

При контроле методом остаточной намагниченности используют четыре режима выявления дефекта при H , приблизительно равной А/см:

- 1) 30 – поле на поверхности (обнаружение грубых дефектов);
- 2) 60 (пониженной жесткости);
- 3) 100 (стандартный);
- 4) 200 (повышенный, чувствительность наивысшая).

Для низкоуглеродистых сталей насыщение достигается при напряженности около 1 000 А/см.

Последовательность контроля следующая:

- подготовка поверхности (очистка от загрязнений, окалины, следов сварочных шлаков);
- подготовка суспензий;
- намагничивание изделия;
- нанесение на изделие суспензий;
- осмотр поверхности и выявление скоплений порошка.

Магнитопорошковые дефектоскопы просты в устройстве и эксплуатации. Они применяются для контроля разнообразных ферромагнитных объектов любой формы. Образцы намагничивают пропусканием через них импульса тока или помещением в магнитное поле катушки (или витка) с током. Для обнаружения дефектов поверхность объекта покрывают водной или масляной суспензией, содержащей магнитный порошок, который осаждается вблизи дефектов, образуя контрольный рисунок. Часто в суспензию добавляют люминофоры, которые дают повышение контраста изображения при облучении источником ультрафиолетового излучения. Магнитопорошковые дефектоскопы позволяют обнаруживать поверхностные дефекты глубиной от 0,01 мм при ширине от 0,001 мм, а также подповерхностные изъяны. Порог чувствительности дефектоскопов зависит от состояния поверхности и однородности образца. Этот вид приборов имеет наименьший порог чувствительности. Из всех видов дефектоскопов они применимы только

для контроля ферромагнитных объектов и плохо поддаются автоматизации. На практике используют стационарные и передвижные дефектоскопы различных конструкций.

Магнитопорошковыми дефектоскопами контролируют отдельные детали в узлах без их демонтажа, а также детали серийного производства, изготавливаемые в автоматическом режиме. Магнитопорошковый метод для контроля сварных швов применяют ограниченно, в основном для контроля швов, прошедших зачистку. Существуют универсальные и специализированные дефектоскопы.

Универсальные магнитопорошковые дефектоскопы широко применяют для контроля изделий разной формы и размеров. Выпускаются стационарные универсальные приборы разных типов: У-604-68 – максимальная длина исследуемой детали 1 725 мм; УМДЭ-10000 – диаметр изделий до 800 мм и длиной до 1 600 мм (с приставкой длина до 4000 мм); УМД-9000 – деталей длиной до 1 700 мм, диаметром до 900 мм; МДС-1,5 – изделий длиной до 200 мм и диаметром 40 мм. Универсальные дефектоскопы позволяют размагничивать изделия, не снимая их с прибора. Широко используются также зарубежные универсальные дефектоскопы следующих типов для контроля изделий длиной: УН 350 (ФРГ) – 360 мм; УНС 3000 (ФРГ) – 3 000 мм; U 320 G (ФРГ) – 300 – 3 200 мм; КРН-4D (США); PRA-8 и PRA-3D (Япония).

Известно более 100 типов специализированных приборов. Это в основном установки, в которых все операции, кроме осмотра, автоматизированы. Все они предназначены для контроля деталей одного типа при крупносерийном производстве.

Магнитографические дефектоскопы основаны на регистрации магнитных полей рассеяния на магнитной ленте, наложенной на намагниченный образец, с последующим считыванием информации с магнитной ленты магнитными головками и воспроизведением сигналов на осциллографическом индикаторе. Они используются для контроля сварных швов трубопроводов и других образцов больших размеров.

Оборудование, использующее проникающие вещества, делится на капиллярное и течеискатели.

Капиллярная дефектоскопия основана на выявлении невидимых или слабо видимых глазом поверхностных пороков с помощью проникающих жидкостей (пенетрантов). При использовании люминесцирующих пенетрантов индикаторный рисунок, полученный после удаления излишков проникающей жидкости с поверхности образца, рассматривают в ультрафиолетовых лучах. Оборудование для данного метода очень

простое. Оно состоит из комплекта дефектоскопических материалов, ультрафиолетового облучателя и некоторых вспомогательных устройств. Данный вид контроля позволяет обнаружить весьма малые поверхностные дефекты в металлических (ферро- и неферромагнитных) и неметаллических (керамика, фарфор, пластики) объектах. Капиллярные методы эффективны также при контроле швов со снятым усилением и шероховатостью поверхности не ниже пятого класса.

Дефектоскопия течеисканием основана на обнаружении утечек жидкости или газа через сквозные дефекты.

Контроль данным методом применяется для проверки герметичности сварных соединений. При обнаружении утечек дефектные места заваривают после предварительной вырубки или высверливания, а затем испытание на герметичность повторяют.

Магнитные толщиномеры применяют главным образом для измерения толщины неферромагнитных покрытий (проводящих и непроводящих) на ферромагнитных основаниях. Преобладают приборы двух типов. Первые магнитоотрывные, которые замеряют силу взаимодействия постоянного магнита с ферромагнитным основанием, зависящую от толщины покрытия. Вторые индукционные, определяющие ЭДС индукции в катушке, которая зависит от сопротивления магнитной цепи, связанного с толщиной неферромагнитного покрытия.

Магнитный контроль структуры и механических свойств сталей. Коэрцитивная сила является одной из наиболее структурно-чувствительных характеристик ферромагнетиков и поэтому её используют для контроля качества термической обработки различных стальных и чугуновых изделий. По значению коэрцитивной силы можно определить твердость, глубину цементированного слоя деталей, закаливаемых токами высокой частоты. Для применения этого способа испытаний необходимо предварительно установить связь между коэрцитивной силой и механическими характеристиками, а далее по значению напряженности проводить автоматическую разработку готовых изделий.

Таким образом, чем меньше концентрация углерода в мартенсите, тем выше коэрцитивная сила и меньше магнитная проницаемость. Но чем значительнее количество углерода в феррито-цементитной структуре, тем больше напряженность, но во всех случаях она ниже, чем в мартенситной стали.

Коэрцитивная сила углеродистых сталей, как правило, хорошо коррелирует с их твердостью. Кроме углеродистых можно назвать и ряд легированных сталей, у которых также наблюдается корреляция между

магнитными (коэрцитивная сила) и механическими (твердость) свойствами. К ним относятся стали 12ХНЗА, 18Х2Н4МА, 18Х24Н4МА, 20ХН4ФА, 40ХН2МА, 45ХН2МФА, 45Х, 30ХГСА, 38ХА, ШХ15, 60С2, 65Г и др.

Поскольку режим термической обработки одновременно влияет на магнитные и механические свойства сталей, то практически во всех случаях, когда магнитные свойства коррелируют с твердостью или другими прочностными качествами, они также однозначно связаны с режимом термической обработки.

Магнитные структуроскопы применяют для сортировки ферромагнитных объектов по твердости, размерам зерна, анизотропии свойств, содержанию примесей (например, углерода). Магнитными методами определяют также глубину закаленного и цементованного слоя углеродистых сталей. Контроль производят коэрцитиметром с приставным электромагнитом, размеры полюсов и расстояния между ними которого зависят от измеряемой толщины закаленного слоя сталей 9Х2, 9Х2НФ и 9Х2МФ.

При определении физико-механических свойств наряду с коэрцитиметрами используют измерители магнитной проницаемости, намагниченности насыщения, шумов Баркгаузена и др.

Как правило, приборы магнитного контроля требуют предварительно определения их пригодности для испытаний конкретных сталей и калибровки во всех случаях их использования при браковке и сортировке деталей и изделий. Оно включает исследование зависимости показаний прибора от изменения (в пределах допуска) химического состава, колебаний температур при всех операциях термической обработки и т.п. Для этой цели служат эталонные (или рабочие) образцы, магнитные, механические и другие свойства которых известны.

При неразрушающем контроле широко применяют коэрцитиметры с приставными магнитами (электромагнитами). Такие приборы дают относительные показания и требуют калибровки по эталонным образцам. Чаще их используют для определения относительных разностей коэрцитивной силы, по которым судят об изменении механических свойств объектов испытаний.

Коэрцитиметр, предназначенный для применения в процессе производства изделий, состоит из автотрансформатора, выпрямителя с фильтром, намагничивающей катушки, устройства для измерения напряженности магнитного поля с датчиками и индикатора. При определении коэрцитивной силы силу тока в намагничивающей катушке

сначала увеличивают до максимального значения, а затем уменьшают до нуля. При этом исследуемое изделие намагничивается практически до насыщения, а после выключения тока намагниченность изделия уменьшается до значения остаточной индукции. Затем переключателем в намагничивающей катушке изменяют направление тока и увеличивают его до момента полной компенсации поля рассеяния изделия магнитным полем. Соответствующая этому величина силы тока в катушке пропорциональна коэрцитивной силе.

Для определения момента полной компенсации магнитного тока рассеяния изделия применяют феррозондовые преобразователи.

Феррозондовая установка УФСЧ-61 предназначена для контроля физико-математических свойств деталей диаметром до 45 мм, длиной до 120 мм с большим коэффициентом размагничивания по магнитному моменту, пропорциональному остаточной индукции, а следовательно, и коэрцитивной силе. Производительность установки до 2 400 дет./час.

Создан твердомер труб, который позволяет измерять твердость стальных труб диаметром 76 – 200 мм после отжига в диапазоне НВ 170 – 270 с погрешностью $\pm 5\%$. Время одного измерения составляет 2 секунды.

Для структурного анализа (контроль твердости, режим термообработки и т.п.) создана серия коэрцитиметров с точечным полюсом (например, «Полюс-1»).

Магнитный текстурометр, разработанный в Институте физики металлов Уральского отделения РАН, применяется на ряде металлургических заводов для непрерывного контроля кристаллографической структуры движущейся полосы анизотропной высококачественной электротехнической стали марок 3411, 3414, 3415. Контролируемая лента проходит между полюсами П-образных электромагнитов, обмотки которых питаются током промышленной частоты. Катушки устанавливаются над контролируемой лентой так, чтобы измерять составляющую намагниченности, перпендикулярную приложенному магнитному полю. Лист намагничивают под углом $22 - 30^\circ$ к направлению прокатки. Сигналы измерительных катушек усиливаются, интегрируются, детектируются и записываются самописцем. Применение текстурометра позволяет обнаруживать участки полосы с плохой и неоднородной текстурой, у которых параметр B_{2500} (магнитная индукция при $H = 2\,500$ А/м) выходит за допустимые пределы.

Для контроля механических напряжений в листах трансформаторной стали, вызывающих, как известно, изменение ее магнитных свойств, в Липецком политехническом институте разработан магнитный прибор с

накладным датчиком. Регистрируя переменное напряжение измерительной катушки, установленной в зазоре возбуждающего элемента аналогичного вида между магнитопроводом и контролируемым листом, судят об уровне механических напряжений в нем. Внедрение прибора на Новолипецком металлургическом заводе позволило оперативно обнаруживать в трансформаторной стали остаточные внутренние механические напряжения, вызываемые нарушениями режима отжига и увеличивающие удельные потери.

Исследование превращений в материалах магнитными методами. Магнитные свойства сплава зависят от его структуры и состояния: чем выше напряжение в кристаллической решетке и дисперснее вторая фаза, тем больше коэрцитивная сила.

Одним из способов изучения фазовых превращений ферромагнетиков является баллистический метод. Коэрцитивную силу определяют экспериментально выдергиванием объекта из баллистической катушки. Намагниченный до насыщения образец на специальном штоке вводится в катушку, расположенную в центре соленоида и соединенную с гальванометром. При движении объекта контроля его магнитные силовые линии пересекают витки баллистической нагрузки, при этом возникает электродвижущая сила (ЭДС) и стрелка гальванометра отклоняется на определенную величину. При включении магнитного поля соленоида, размагничивающего образец, отклонение стрелки гальванометра при каждом последующем выдергивании уменьшается. Когда отклонение стрелки гальванометра равно нулю, напряженность магнитного поля соленоида соответствует коэрцитивной силе образца и это указывает на отсутствие его намагниченности. Баллистический магнитометр используют для исследования изометрического распада переохлажденного аустенита, мартенситного превращения, отпуска закаленной стали.

Для контроля качества термической обработки сверл диаметром 1–5 мм служат аустенометры. Показания снимаются с встроенного в устройство показывающего прибора – микроамперметра типа М24 или М494 на 100 мкА и с дополнительного оборудования – гальванометра высокой чувствительности. При его использовании возможен контроль инструмента диаметром меньше 1 мм. Для подключения дополнительного прибора имеются специальные клеммы и переключатель. Регулятор чувствительности аппаратуры работает только при использовании вспомогательного устройства.

Аустенометр для испытаний качества термической обработки протяжек диаметром 40–80 мм из инструментальной быстрорежущей

стали снабжен выносной измерительной катушкой на длинном шестиметровом кабеле для контроля протяжек больших размеров. Прибор имеет два эталонных цилиндра длиной 100 мм из быстрорежущей стали. Первым эталоном с диаметром 40 мм измеряют протяжки с подобным параметром задней направляющей в 40–60 мм; вторым с 60 мм – образцы по аналогии с 60–80 мм. При контроле качества термической обработки, изготовленных из инструментальной быстрорежущей стали, сверл и протяжек определяют их твердость после закалки и отпуска.

Работа прибора для замера глубины закаленного слоя напильников основана на определении зависимости между магнитной проницаемостью и толщиной закаленного и отожженного слоев металла. Принцип его работы тот же, что и у аустенометров. Он рассчитан на контроль напильников всех типов размеров. Эталонами служат отожженные образцы из стали У12, помещенные в вертикальную катушку. Последняя имеет обмотку, ЭДС которой обеспечивает включение вспомогательного реле, управляющего введением микроамперметра, т.е. при перемещении напильника в измерительную катушку показывающий прибор подключается автоматически.

Для измерения магнитной анизотропии материалов и исследования фазовых превращений в ферромагнетиках применяют анизометр Акулова, а в быстропротекающих используют магнитометры переменного и постоянного тока. Анализ осциллограмм, полученных на этих приборах, позволяет определить температурные интервалы и степени распада остаточного аустенита при отпуске и другие металлографические изменения в образцах из металлов и сплавов.

Магнитные методы измерения можно применять также для случая, когда одна из структурных фаз в сплаве немагнитна или слабомагнитна, например, остаточный аустенит. При наличии нескольких немагнитных фаз количественный анализ провести невозможно.

Вопросы для самопроверки

1. Что такое акустические волны? Как их получают? Каково их излучение?
2. К каким методам контроля относят акустический анализ и какие задачи он охватывает?
3. Как классифицируют акустические методы определения?
4. Укажите достоинства и недостатки ультразвукового способа.

5. Дайте определение активных акустических методов (АМ). Перечислите, какие способы относятся к ним.

6. Укажите, что такое пассивные АМ, и какие методы сюда относятся. Дайте характеристику акустико-эмиссионного способа.

7. Охарактеризуйте вибро- и шумодиагностические АМ.

8. Отметьте преимущества и недостатки высокочастотных АМ.

9. Укажите и охарактеризуйте области применения акустических и ультразвуковых методов.

10. Что такое магнитные материалы? Перечислите основные параметры магнитных свойств материалов.

11. По какому признаку материалы делят на диа-, пара- и ферромагнетики? Что такое ферромагнетики?

12. Чем отличаются магнитомягкие и магнитотвердые материалы?

13. На какие группы делят магнитомягкие и магнитотвердые материалы?

14. На чем основаны магнитные методы? Как исследуют превращения в магнитных материалах? Какие параметры можно определить по значению коэрцитивной силы?

15. Какие способы входят в магнитный контроль? Что такое магнитный контроль структуры и механических свойств? Какие приборы используют при этом?

16. Какие режимы выявления дефекта используют при контроле способом остаточной намагниченности?

17. В чем сущность магнитопорошкового метода? Какова последовательность операций в нем? Какие приборы при этом применяют и что ими контролируют?

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Аверко-Антонович И.Ю. Методы исследования структуры и свойств полимеров: учеб. пособие. / И.Ю. Аверко-Антонович, Р.Т. Бикмуллин. – Казань: КГТУ, 2002. – 604 с.
2. Алексеевский Е.В. Количественный анализ: учебник. – 4-е изд. перераб. и доп. / Е.В. Алексеевский, Р.К. Гольц, А.П. Мусакин. – М-Л.: Хим. литература, 1953. – 640 с.
3. Астапова Е.С. Основы рентгеноструктурного анализа Спец. практикум по рентгеноструктурному анализу: учебно-методический комплекс. / Е.С. Астапова. – Благовещенск: Амурский гос. ун-т, 2006. – 172 с.
4. Батаев А.А. Физические методы контроля качества материалов: учеб. пособие. / А.А. Батаев, В.А. Батаев, Л.И. Тушинский, С.А. Которов, Д.Е. Буторин, Д.А. Суханов, З.Б. Батаева, А.И. Смирнов, А.В. Плохов. Под. ред. А.А. Батаева – Новосибирск: НГТУ, 2000. – 100 с.
5. Вилков Л.В. Физические методы исследования в химии. / Л.В. Вилков. – М.: МГУ им. М.В. Ломоносова, 1996.
6. Вилков Л.В. Физические методы исследования в химии. Структурные методы и оптическая спектроскопия: учебник. / Л.В. Вилков, Ю.А. Пентин. – М.: Высшая школа, 1987. – 367 с.
7. Гайнутдинова Д.Ф. Аналитическая химия и физико-химические методы анализа: конспект лекций. / Д.Ф. Гайнутдинова. – Казань: КГЭУ, 2008. – 91 с.
8. Ермолов И.Н. Неразрушающий контроль. В 5 кн. Кн. 2. Акустические методы контроля: практ. пособие. / И.Н. Ермолов, Н.П. Алешин, А.П. Потапов; под ред. В. В. Сухорукова. – М.: Высш. шк., 1991. – 283 с.
9. Карпов Ю.А. Методы пробоотбора и пробоподготовки: учеб. пособие. – 2-е изд. стереотип. / Ю.А. Карпов, А. П. Савостин. – М.: БИНОМ. Лаборатория знаний, 2011. – 143 с.
10. Клопотов А.А. Основы рентгеноструктурного анализа в материаловедении: учеб. пособие. / А.А. Клопотов, Ю.А. Абзаев, А.И. Потекаев, О.Г. Волокитин. – Томск: Том. гос. архит.-строит. ун-т, 2012. – 276 с.
11. Ключников Н.Г. Практические занятия по химической технологии: учеб. пособие. – 3-е изд., перераб. / Н.Г. Ключников. – М.: Просвещение, 1972. – 296 с.
12. Лебедева М.И. Аналитическая химия и физико-химические методы анализа: учеб. пособие. / М.И. Лебедева. – Тамбов: ТГТУ, 2005. – 216 с.
13. Ляликов Ю.С. Физико-химические методы анализа: учеб. пособие. – 5-е изд. перераб. и доп. / Ю.С. Ляликов. – М.: Химия, 1974. – 536 с.
14. Миронов В.Л. Основы сканирующей зондовой микроскопии: учеб. пособие. / В.Л. Миронов. – Н. Новгород: РАН Ин-т физики микроструктур, 2004. – 114 с.

15. Пахомов Л.Г. Физические методы исследования неорганических веществ и материалов: учебно-методический материал. / Л.Г. Пахомов, Н.Г. Черноруков, Е.В. Сулейманов, К.В. Кирьянов – Н. Новгород: ННГУ, 2006 – 84 с.

16. Пожарная опасность веществ и материалов. Материалы, вещества и средства огнезащиты. Идентификация методами термического анализа. ГОСТ Р.53293-2009.

17. Русаков А.А. Рентгенография металлов. – М.: Атомиздат, 1977. – 237 с. (сайт: www.mirknig.com).

18. Ремизов А.Б. Аналитическое приложение колебательной спектроскопии: руководство к НИР, УИРС, курсовым и дипломным работам. / А.Б. Ремизов, М.В. Алпарова. – Казань: КХТИ, 1985. – 20 с.

19. Ремизов А.Л. Методы неразрушающего контроля. / А.Л. Ремизов. – М.: Машиностроение. 1988 – 56 с.

20. Сканирующий зондовый микроскоп NanoEducator. Руководство по эксплуатации: учеб. пособие. – М.: ЗАО «Нанотехнология-МДТ», 2010. – 121 с.

21. Физические методы исследования неорганических веществ: учеб. пособие для ВУЗов. / под ред. А.Б. Никольского. – М.: Академия, 2010. – 448 с.

22. Чичиров А.А. Теоретические основы химико-технологических процессов в теплоэнергетике: учеб. пособие. / А.А. Чичиров, Н.Д. Чичирова, Д.Ф. Гайнутдинова. – Казань: КГЭУ, 2004. – 150 с.

23. Электротехнический справочник. В 4-х т. Т. 1. Общие вопросы. Электротехнические материалы. Под общ. ред. проф. МЭИ В.Г. Герасимова и др. (гл. ред. И.Н. Орлов). – 11-е изд. стереотип. – М.: Изд. дом. МЭИ, 2010. – 440 с.

Учебное издание

Татаринцева Татьяна Борисовна

**МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ
МАТЕРИАЛОВ И ПРОЦЕССОВ**

Учебное пособие

Кафедра материаловедения и технологии материалов КГЭУ

Редактор издательского отдела *С.Н. Касимова*
Компьютерная верстка *Ю.Ф. Мухаметшина*
Дизайн обложки *Ю.Ф. Мухаметшина*

Подписано в печать 01.12.14.

Формат 60×84/16. Бумага ВХИ. Гарнитура «Times». Вид печати РОМ.

Усл. печ. л. 16,97. Уч.-изд. л. 18,83. Тираж 500 экз. Заказ № 4857.

Редакционно-издательский отдел КГЭУ, 420066, Казань, Красносельская, 51