



МИНОБРНАУКИ РОССИИ
ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ
ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ
«Казанский национальный исследовательский технологический университет»
Аналитический исследовательский центр

РЕНТГЕНОВСКИЕ МЕТОДЫ АНАЛИЗА
Учебно-методическое пособие

Казань – 2021 г

Составитель: И.Д. Твердов

Рентгеновские методы анализа. Методические указания к лабораторной работе: Метод. указания /Казан. нац. иссл. технол. ун-т; Сост.: И.Д. Твердов. Казань, 2021. 16с.

Цель настоящего методического указания показать основные методы рентгеновских методов анализа, их практическое значение и применение.

Методическое указание предназначено для студентов, магистров, аспирантов ФГБОУ ВО «КНИТУ».

Содержание

ВВЕДЕНИЕ.....	4
1. Рентгенографический анализ.....	5
2. Уравнение Вульфа-Брегга.....	5
3. Рентгеновский дифрактометр.....	6
4. Рентгенофлуоресцентный анализ.....	8
5. Рентгенофлуоресцентный спектрометр.....	10
Лабораторная работа №1.....	13
Контрольные вопросы.	16
СПИСОК РЕКОМЕНДУЕМОЙ ЛИТЕРАТУРЫ:.....	16

ВВЕДЕНИЕ

В химической, металлургической, геологической и других отраслях промышленности, а также при выполнении научных исследований важно знать химический и фазовый состав объектов производства или научно-исследовательской работы. Одними из самых распространённых и быстрых методов определения химического и фазового состава являются рентгеновские методы анализа.

Рентгенографический анализ является популярным инструментом для установления фазового состава вещества, так как данный метод устоявшийся, прямой, с достаточно хорошо разработанной теорией, обладающий рядом практических достоинств, таких как: простота приготовления образцов, простота и относительная экспрессность получения качественных результатов, сохранение образцов без изменения после эксперимента, возможность использования поликристаллического материала, возможность массовых измерений, возможность исследования полиморфных модификаций, возможность исследования фазового состава непосредственно в конкретных условиях (температура, давление, газовая среда), возможность получения из экспериментальной дифрактограммы, наряду с данными о фазовом составе, данных о структурных характеристиках отдельных фаз.

Рентгенофлуоресцентный метод физического анализа напрямую определяет практически все химические элементы (от Be до U) в порошкообразных, жидких и твердых материалах. Как и для рентгенографического анализа, пробоподготовка для рентгенофлуоресцентного анализа не представляет особой сложности и сам метод является экспрессным, что позволяет за небольшой отрезок времени анализировать большое количество образцов.

1. Рентгенографический анализ.

Одним из современных и простых методов определения фазового состава кристаллических тел является рентгенографический. **Рентгенографический анализ (рентгеноструктурный, рентгенофазовый)** – это метод, в основу которого положено явление дифракции рентгеновских лучей на трёхмерной кристаллической решетке. Кристаллическая решётка вещества включает в себя совокупность кристаллических решёток всех кристаллических фаз, состоящих в этом веществе. Под **кристаллической фазой** понимают часть вещества, отделенную от других его частей границей раздела, при переходе через которую свойства меняются скачком. Каждая кристаллическая фаза дает всегда одинаковый дифракционный спектр, характеризующийся набором межплоскостных расстояний $d(hkl)$ и соответствующих интенсивностей линий $I(hkl)$, присущим только данной кристаллической фазе.

2. Уравнение Вульфа-Брегга

Уравнение Вульфа-Брегга позволяет определить межплоскостные расстояния d в кристаллической решётке, так как длина волны рентгеновского излучения λ обычно известна, а углы θ измеряются экспериментально.

$$2d \sin \theta = n\lambda, \quad (1)$$

где d – межплоскостное расстояние, θ – угол скольжения (брегговский угол), n – порядок дифракционного максимума, λ – длина волны.

Уравнение получено без учёта эффекта преломления для безграничного кристалла, имеющего идеально-периодическое строение. В действительности дифрагированное излучение распространяется в конечном угловом интервале $\theta \pm \Delta\theta$, причём ширина этого интервала определяется в кинематическом приближении числом отражающих атомных плоскостей (то есть пропорциональна линейным размерам кристалла), аналогично числу штрихов дифракционной решётки. При динамической дифракции величина $\Delta\theta$ зависит также от величины взаимодействия рентгеновского излучения с атомами кристалла. Искажения решётки кристалла в зависимости от их характера ведут к изменению угла θ , или возрастанию $\Delta\theta$, или к тому и другому одновременно. Уравнение Вульфа-Брегга является исходным пунктом исследований в

рентгеновском структурном анализе, рентгенографии материалов, рентгеновской топографии. Уравнение Вульфа-Брэгга остаётся справедливым при дифракции γ -излучения, электронов и нейтронов в кристаллах, при дифракции в слоистых и периодических структурах излучения радио- и оптического диапазонов, а также звука.

3. Рентгеновский дифрактометр.

Рентгенографическую съёмку проводят на специальном приборе, который называется рентгеновский дифрактометр (рисунок 1). **Дифрактометр** – это измерительный прибор для измерения интенсивности и направления излучения, дифрагированного на кристаллическом объекте.



Рисунок 1. Рентгеновский дифрактометр Rigaku SmartLab.

Дифрактометр состоит из источника рентгеновского излучения, рентгеновского гониометра, в который помещают исследуемый образец, детектора излучения и электронного измерительно-регистрирующего устройства. В дифрактометре применяют фокусировку от плоского образца по методу Брэгга – Brentano. Источник излучения и щель счетчика располагаются на окружности, в центре которой находится плоский образец. При фокусировке плоскость образца касается фокусирующей окружности, для этого чего

плоскость образца при брэгговском угле $\theta=0$ устанавливаются вдоль первичного пучка, а при изменении положения счетчика поворачивают образец на угол, в два раза меньший угла поворота счетчика. Связь 1:2 между валами держателя образца и счетчика осуществляется с помощью зубчатой передачи. Источник излучения, лежащий на фокусирующей окружности, – проекция фокуса трубки. Расходимость первичного пучка в горизонтальной и вертикальных плоскостях ограничивается установкой сменных щелей.

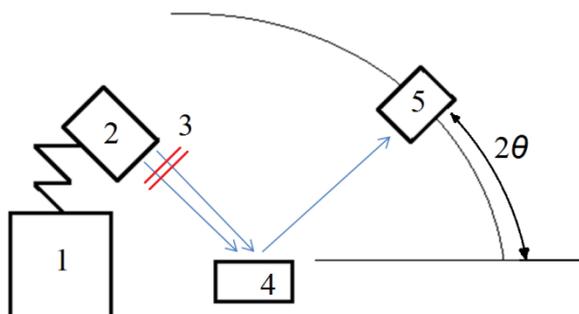


Рисунок 2. Схематическое представление рентгеновского дифрактометра.

На рисунке 2 представлена схема рентгеновского дифрактометра. Высоковольтный генератор 1 подаёт напряжение на рентгеновскую трубку (источник рентгеновского излучения) 2, откуда рентгеновское излучение фокусируется через щели 3 в пучок и попадает на образец 4. Отраженный от образца дифракционный спектр улавливает детектор рентгеновских лучей 5 и передаёт информацию об углах и интенсивностях на этих углах на персональный компьютер, формируя график, который называется дифрактограмма (рисунок 3). На дифрактограмме по оси абсцисс откладываются углы, а по оси ординат – значения интенсивностей.

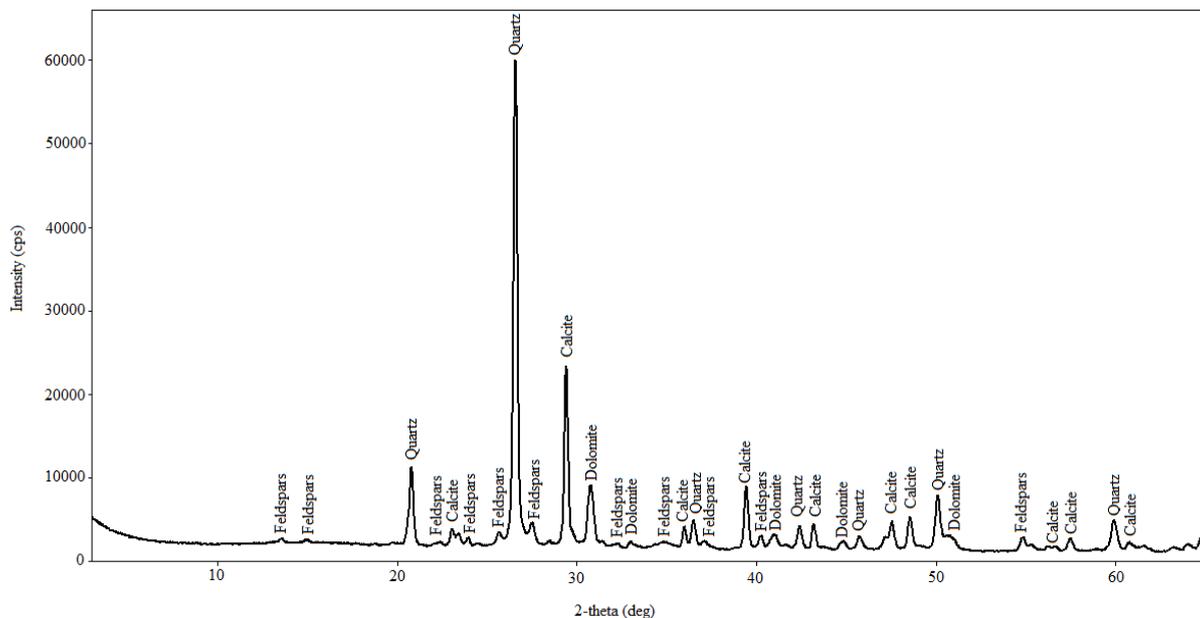


Рисунок 3. Пример дифракограммы.

4. Рентгенофлуоресцентный анализ.

При прохождении рентгеновского излучения через вещество его интенсивность вдоль начального направления будет уменьшаться вследствие действия двух различных по физической природе процессов: рассеяния и истинного поглощения. Для первого процесса характерно изменение первоначального направления движения фотона.

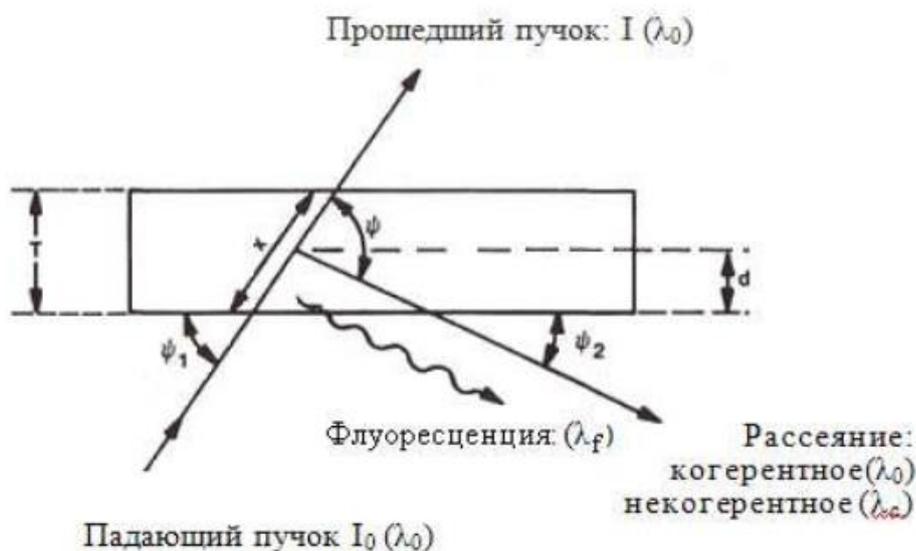


Рисунок 4. Взаимодействие рентгеновского излучения с веществом. T – толщина образца; x – длина пути; d – глубина проникновения; ψ_1 – угол

падения; ψ_2 – угол отражения; ψ – угол рассеяния; μ – массовый коэффициент поглощения; ρ – плотность.

Рассеяние происходит при взаимодействии рентгеновских фотонов с внешними электронами атомов вещества. Когерентно рассеянное излучение сохраняет точно такую же длину волны и энергию, как у падающего пучка рентгеновского излучения. Происхождение когерентно рассеянной волны может быть лучше всего описано с точки зрения представления первичного фотона в виде электромагнитной волны. Когда такая волна взаимодействует с электроном, электрон колеблется под действием электрического поля волны, и, в свою очередь, излучает волны той же частоты, что и падающая волна. Все атомы рассеивают рентгеновские фотоны в большей или меньшей степени, интенсивность рассеяния зависит от энергии падающего луча и числа слабосвязанных внешних электронов.

Качественный анализ выполняют по спектральному положению характеристических линий в спектре испускания рассеивания исследуемого образца; количественный анализ осуществляют по интенсивностям этих линий. Методами спектрального рентгенофлуоресцентного анализа могут быть определены все элементы с атомным номером $Z \geq 12$ (в некоторых случаях — и более лёгкие). Порог чувствительности метода в большинстве случаев $\sim 10^{-2}$ — 10^{-4} %, продолжительность его (вместе с подготовкой пробы) несколько мин.

На основе общей теории анализа разработано несколько частных методов. При отсутствии в пробе мешающих элементов можно применять простейший из них — метод внешнего стандарта: измерив интенсивность аналитической линии пробы, по аналитическому графику образца известного состава (стандарта) находят концентрацию исследуемого элемента. Для многокомпонентных проб иногда применяют метод внутреннего стандарта, в котором ординатой аналитического графика служит отношение интенсивностей линий определяемого элемента и внутреннего стандарта — добавленного в пробу в известном количестве элемента, соседнего (в периодической системе элементов) с определяемым. Во многих случаях успешно применяют метод

добавок в пробу в известном количестве определяемого элемента или наполнителя. По изменению интенсивности аналитической линии можно найти первоначальную концентрацию определяемого элемента

5. Рентгенофлуоресцентный спектрометр

Рентгенофлуоресцентный анализ проводится на рентгенофлуоресцентном спектрометре (рисунок 5).



Рисунок 5. Рентгенофлуоресцентный спектрометр Rigaku ZSX Primus II.

Для возбуждения характеристического излучения элемента в материале пробы используются тормозное излучение и характеристическое излучение материала анода рентгеновской трубки.

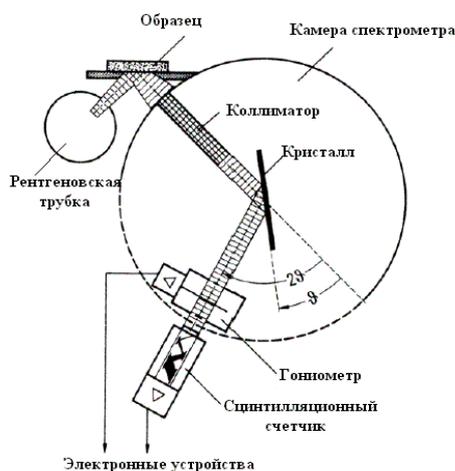


Рисунок 6. Схематичное представление рентгенофлуоресцентного спектрометра.

В качестве стандартного материала анода всеми известными производителями используется родий (Rh), так как характеристическое излучение этого элемента одновременно подходит для возбуждения тяжелых и легких элементов.

После возбуждения элемента в образце (посредством рентгеновского излучения) набор длин волн, характеристичных для элемента, покидает образец. Это вторичное излучение проходит через коллиматор и падает на кристалл, который служит анализатором спектра. Кристаллы состоят из периодически расположенных атомов (молекул), которые составляют кристаллическую решетку. В таком расположении частиц имеется много плоскостей различного направления, через которые проходят узлы кристаллической решетки (= атомы, молекулы), правда, не только горизонтальные и вертикальные, но и косые плоскости. Эти плоскости называются плоскостями кристаллической решетки. Все плоскости, параллельные плоскости кристаллической решетки, тоже являются таковыми. Они равноудалены друг от друга на определенное расстояние. Это расстояние называется межплоскостным расстоянием. Если параллельно идущие рентгеновские лучи падают на плоскость кристаллической решетки, то каждая расположенная на ней частица действует как центр рассеяния и эмитирует вторичную волну. В качестве кристалла для анализа спектра используется фторид лития (LiF), германий (Ge) и искусственно приготовленные многослойные структуры (PET, TAP).

Все отражения от кристалла анализатора регистрирует сцинтилляционный счетчик, и отправляет информацию на персональный компьютер, образуя спектр того или иного элемента (рисунок 7).

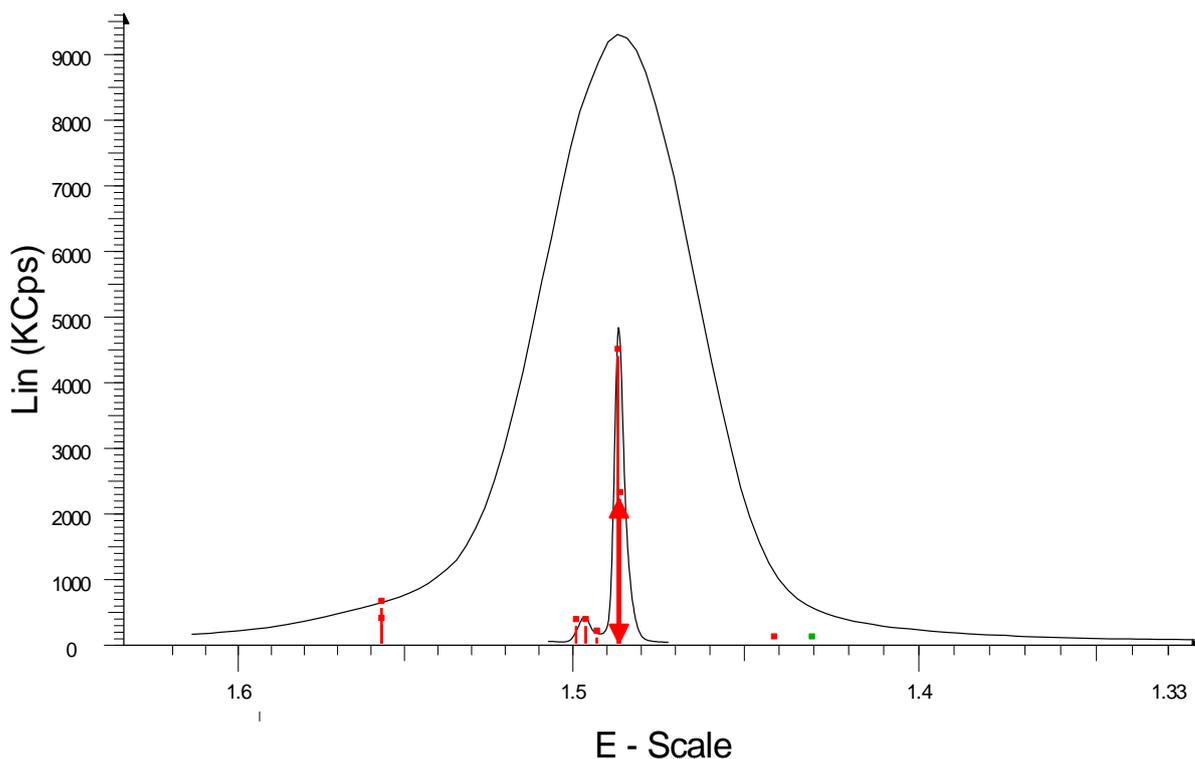


Рисунок 7. Спектр алюминия.

В персональном компьютере заложена также программа для качественного и количественного анализа. Концентрацию различных элементов определяют, перемещая гониометр на нужный угол 2θ и измеряя интенсивность флуоресценции в течение времени интегрирования от 1 до 100 с. Следовательно, полное измерение может занимать до 30 минут.

Качественный анализ заключается в накоплении спектров, снятых с образца.

Количественный анализ проводят путем регистрации набора стандартных образцов с известным содержанием элементов и сравнивают полученные значения интенсивностей со значениями, полученными при регистрации исследуемого образца.

Лабораторная работа №1.
Определение фазового количественного состава методом
рентгенографического анализа.

Цель работы: ознакомиться с методом рентгенографического анализа, изучить устройство и принцип работы дифрактометра, определить фазовый количественный состав образца.

Оборудование и материалы: рентгеновский дифрактометр Rigaku SmartLab, кюветы стеклянные для фиксирования образца, образец неизвестного состава.

Порядок работы.

1. Наполнить кювету для дифрактометра образцом так, чтобы при прижимании выравнивающим стеклом не оставалось пустот, и не создавалось излишек.
2. Подготовленную кювету передать преподавателю для установки в дифрактометр на столик так, чтобы середина кюветы с образцом была на середине столика.
3. На персональном компьютере, подключенном к дифрактометру, установить режим съёмки. Запустить съёмку.
4. По окончании съёмки провести обработку полученной дифрактограммы.

Обработка дифрактограмм.

На полученной дифрактограмме имеются характерные пики для кристаллических фаз, содержащихся в исследуемом образце. Каждый пик имеет своё положение на оси углов 2θ . По уравнению Вульфа-Брегга вычисляют межплоскостные расстояния соответствующие пикам на определённых углах. Используя значения межплоскостных расстояний, определяется фазовый состав. Каждая кристаллическая фаза имеет свой набор пиков. На персональном компьютере, подключенном к дифрактометру, установлено программное обеспечение для обработки дифрактограмм, в том числе международная база данных, содержащая в себе информацию о всех наиболее известных кристаллических фазах. В таблице 1 перечислены некоторые кристаллические

фазы с характерным для них набором межплоскостных расстояний, взятые из базы данных.

Таблица 1. Положение межплоскостных расстояний для разных фаз.

Фаза	Положение d, Å
Кварц	4,23 3,34 1,81 1,54 1,37
Кальцит	3,03 2,09 1,91 1,87 1,04
Доломит	2,88 1,79 2,191 2,02 1,11

После определения фазового состава проводят количественный анализ. Для определения количественного состава определённых фаз необходимо определить так называемые сильные пики каждой фазы и линию фона. Линия фона отделяет интенсивности фаз от интенсивностей общего шума (Рисунок 8). Сильный пик имеет самую наибольшую интенсивность из всего набора.

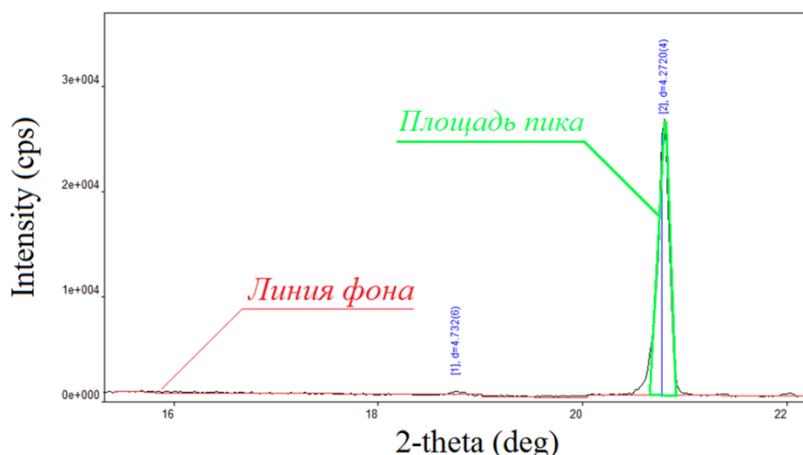


Рисунок 8. Дифрактограмма порошкового образца кварца.

После определения сильного пика кристаллической фазы и линии фона вычисляется площадь треугольника, сторонами которого являются стороны пика и отрезок фона. Площади треугольников вычисляются для всех кристаллических фаз.

Количественное содержание кристаллической фазы определяется по формуле:

$$\omega = \frac{S_i K_i}{\sum S_i K_i} \cdot 100\% \quad (2)$$

где S_i – площадь треугольников i -ой фазы, K_i – корундовый коэффициент для i -ой фазы.

Корундовый коэффициент – это число, которое выражено отношением интенсивностей сильных пиков корунда и искомой фазы в смеси 1:1.

$$K_i = \frac{I_i}{I_{Al_2O_3}} \quad (3)$$

Корундовый коэффициент вносится в данный расчёт как поправка, так как у каждой фазы своя природа интенсивности, и сравнивать их между собой без уравниваний было бы некорректно.

Таблица 2. Корундовые коэффициенты для определения количественного состава

Фаза	Положение сильного пика d (Å)	Корундовый коэффициент
Кварц	3,34	4,5
Кальцит	3,03	3,3
Доломит	2,88	2,44
Полевые шпаты	3,25	1,5

После определения количественного состава, необходимо заполнить таблицу 3.

№ п/п	Наименование кристаллической фазы	Массовая доля, %
1.		
2.		

Контрольные вопросы.

1. Для чего нужны рентгеновские методы?
2. Каким методом определяют фазовый состав вещества?
3. Каким методом определяют химический состав вещества?
4. Что такое кристаллическая фаза?
5. Что подразумевают под понятием «химический состав»?
6. На каком приборе проводят рентгенофазовый анализ? Из чего он состоит?
7. На каком приборе проводят рентгенофлуоресцентный анализ? Из чего он состоит?
8. Какие два процесса проявляются при прохождении рентгеновского луча через вещество?

СПИСОК РЕКОМЕНДУЕМОЙ ЛИТЕРАТУРЫ:

1. Ревенко А.Г. Рентгеноспектральный флуоресцентный анализ природных материалов.// Новосибирск: «Наука», 1994. 264 с.
2. Мейер В.А., Ваганов П.А., Пшеничный Г.А. Методы ядерной геофизики.//Ленинград: Изд-во Ленинградского университета, 1988. 376 с.
3. Блохин М.А. Физика рентгеновских лучей. // Москва: Государственное издательство технико-теоретической литературы, 1953. 456 с.
4. Лосев Н.В. Количественный рентгеноспектральный флуоресцентный анализ.// Москва: «Наука», 1969. 336 с.
5. Мазалов Л.Н. Рентгеновские спектры и химическая связь.// Новосибирск: «Наука», 1982. 111 с.
6. Блохин М. А. Физика рентгеновских лучей / М. А. Блохин. – М.: Изд-во техн.-теорет. лит-ры, 1957. – 518 с.
7. Миркин Л. И. Справочник по рентгеноструктурному анализу поликристаллов / Л. И. Миркин; под ред. Я. С. Уманского. – М. : 1961. – 863 с.