

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ  
ЧЕРКАСЬКИЙ ДЕРЖАВНИЙ ТЕХНОЛОГІЧНИЙ УНІВЕРСИТЕТ  
Факультет комп'ютеризованих технологій машинобудування та дизайну

# **ЛАБОРАТОРНИЙ ПРАКТИКУМ**

з дисципліни

## **“Контроль структури, елементного та фазового складу матеріалів”**

для здобувачів освітнього ступеня “бакалавр”  
зі спеціальності 132 “Матеріалознавство”  
денної форми навчання

Черкаси 2020

УДК 620.22-047.64(076)  
Л12

*Затверджено вченою радою ФКТМД,  
протокол №10 від 09.06.2020 р.  
згідно з рішенням кафедри фундаментальних  
дисциплін та прикладного матеріалознавства,  
протокол № 5 від 05.04.2020 р.*

Упорядники: Бутенко Т.І., к.т.н., доцент  
Колінько С.О., к.ф.-м.н., доцент  
Олексієнко Н.В., к.т.н., доцент

Рецензент: Бондаренко М.О., д.т.н., доцент

Лабораторний практикум з дисципліни **“Контроль структури, елементного та фазового складу матеріалів”** для здобувачів освітнього ступеня “бакалавр” зі спеціальності 132 “Матеріалознавство” денної форми навчання. [Електронний ресурс] / [упоряд. : Т.І.Бутенко, С.О.Колінько, Н.В. Олексієнко; М-во освіти і науки України, Черкас. держ. технол. ун-т. – Черкаси : ЧДТУ, 2020. – 48 с.

Лабораторний практикум містить теоретичні матеріали та методичні вказівки до виконання лабораторних робіт з дисципліни “Контроль структури, елементного та фазового складу матеріалів”, які можуть бути використані для самостійної підготовки та вивчення навчальної дисципліни студентами.

Для викладачів вищих технічних навчальних закладів.

Навчальне електронне видання  
Лабораторний практикум  
з дисципліни  
**“Контроль структури, елементного та фазового складу матеріалів”:**  
для здобувачів освітнього ступеня “бакалавр”  
зі спеціальності 132 “Матеріалознавство”  
денної форми навчання.

Упорядники: Бутенко Тетяна Іванівна,  
Колінько Сергій Олександрович,  
Олексієнко Наталія Володимирівна

*В авторській редакції.*

© Т. І. Бутенко, С. О. Колінько, Н.В. Олексієнко, упорядкування, 2020

## ЗМІСТ

|  |    |
|--|----|
| Лабораторна робота №1  |    |
| ВИЗНАЧЕННЯ ЕЛЕМЕНТНОГО СКЛАДУ РЕЧОВИН МЕТОДОМ ЛАЗЕРНОЇ МАС-СПЕКТРОМЕТРІЇ   | 4  |
| Лабораторна робота №2  |    |
| ВИЗНАЧЕННЯ ФАЗОВОГО СКЛАДУ РЕЧОВИН МЕТОДОМ ТРАНСМІСІЙНОЇ ЕЛЕКТРОННОЇ МІКРОСКОПІЇ                                 | 10 |
| Лабораторна робота №3  |    |
| МЕТОД РЕМ (РАСТРОВОЇ ЕЛЕКТРОННОЇ МІКРОСКОПІЇ) ДЛЯ ДОСЛІДЖЕННЯ СТРУКТУРИ ТА ТОПОГРАФІЇ ПОВЕРХНІ РІЗНИХ МАТЕРІАЛІВ | 14 |
| Лабораторна робота №4  |    |
| ВИЗНАЧЕННЯ ФАЗОВОГО СКЛАДУ РЕЧОВИНИ МЕТОДОМ РЕНТГЕНОСТРУКТУРНОГО АНАЛІЗУ   | 27 |
| Лабораторна робота №5  |    |
| ВИЗНАЧЕННЯ ВМІСТУ <u>ЗАЛІЗА</u> У ПИТНІЙ ВОДІ МЕТОДОМ АТОМНО-АБСОРБЦІЙНОЇ СПЕКТРОФОТОМЕТРІЇ                      | 36 |
| Лабораторна робота №6  |    |
| ВИЗНАЧЕННЯ ВМІСТУ <u>ЗАЛІЗА</u> У ГРУНТІ МЕТОДОМ АТОМНО-АБСОРБЦІЙНОЇ СПЕКТРОФОТОМЕТРІЇ                           | 44 |

## ВИЗНАЧЕННЯ ЕЛЕМЕНТНОГО СКЛАДУ РЕЧОВИН МЕТОДОМ ЛАЗЕРНОЇ МАС-СПЕКТРОМЕТРІЇ

**Мета роботи:** ознайомитися з будовою та принципом роботи енергомас-аналізатора лазерного ЕМАЛ-2, опанувати методику дослідження елементного складу речовин методом лазерної мас-спектрометрії, розшифрувати запропоновані викладачем мас-спектрограми.

**Прилади та матеріали:** енергомас-аналізатор лазерний ЕМАЛ-2; мас-спектрограми з профотометрованими мас-спектрами; довідникові таблиці.

### Теоретичні відомості

Хімічні та фізичні властивості речовин значною мірою визначаються їх елементним складом. Методи аналітичної хімії, які використовуються для визначення хімічного складу речовин, є складними і не досить точними. На даний час хімічні методи аналізу через обмежені можливості поступаються фізичним та фізико-хімічним методам, зокрема, мас-спектрометричному аналізу [1].

Лазерний мас-спектрометр ЕМАЛ-2 (ВО "SELMI", м. Суми) призначений для проведення елементного лазерного мас-спектрометричного аналізу різних сухих матеріалів неорганічного походження. Структурно прилад складається з джерела іонів, аналітичної та реєструючої частин. Робочий об'єм мас-спектрометра знаходиться під високим вакуумом  $\sim 10^{-5}$  Па.

Мас-спектрометричний метод може бути зведений до таких основних послідовних процесів [1]:

- введення досліджуваної речовини в зону іонізації;
- перетворення молекул (атомів) досліджуваної речовини в позитивні іони;
- формування іонного пучка;
- просторове чи часове розділення іонів, що розрізняються за величиною відношення маси до заряду;



- послідовне чи одночасне вимірювання (реєстрація) компонентів іонного пучка.

В ЕМАЛ-2 джерелом збудження іонів є імпульсний лазер ИЗ-25 на алюмоітрієвому гранаті, що активований неодимом, з неперервною накачкою та періодичною модуляцією добротності світлового випромінювання (частота слідування імпульсів до 5кГц та піковою потужністю  $\sim 10^5$  Вт), який генерує лазерне випромінювання високої питомої потужності  $P=2 \cdot 10^9$  Вт/см<sup>2</sup>.

Принципова схема приладу ЕМАЛ-2 представлена на рис. 1.1.

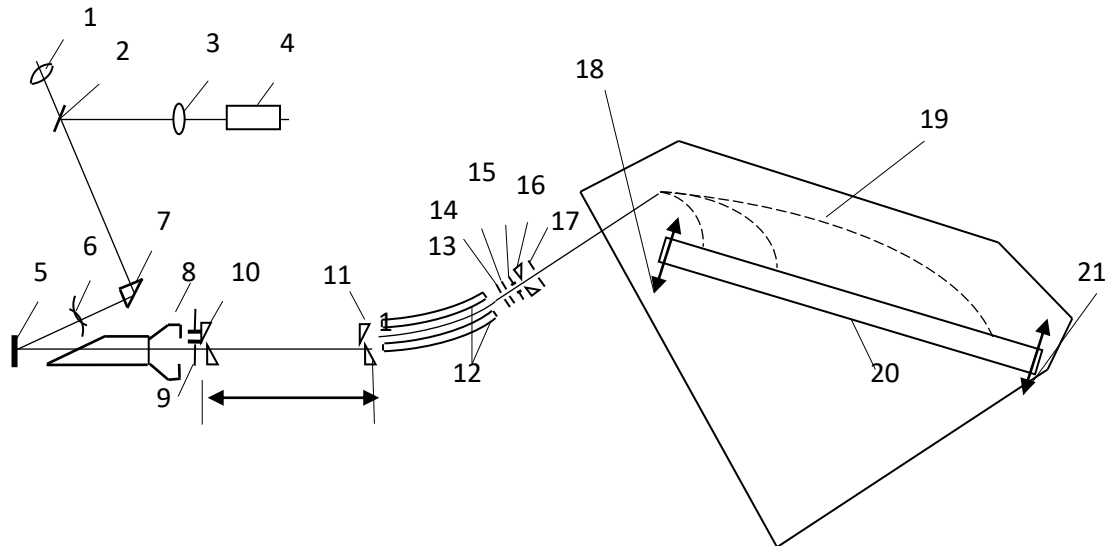


Рисунок 1.1. – ЕМАЛ-2: 1 – 3, 6,7 – оптична система фокусування лазерного випромінювання; 4 - лазер; 5 – мішень; 8-11, 13-17 – системи формування іонного пучка; 12 – електростатичний аналізатор; 18, 21 – спеціальні пристрої переміщення; 19 – магнітний аналізатор; 20 – фотоплівка.

Конструктивно прилад складається з блоків:

- стійка керування вакуумною частиною та механізмом переміщення зразка та регулювання напругами аналітичної частини;
- стійка керування оптичним квантовим генератором;
- джерело іонів;
- електростатичний енергоаналізатор;
- магнітний аналізатор;
- приймач іонів;
- кулонометр.

Принцип роботи ЕМАЛ-2 полягає в тому, що під дією сфокусованого лазерного випромінювання відбувається випаровування речовини та її повна або часткова іонізація з утворенням позитивно заряджених іонів і електронів. Хмара заряджених частинок з різними енергетичними характеристиками (що залежать від елементного складу та стану поверхні зразка) надходить у прискорююче електростатичне поле, яке створюється зарядженим циліндром.

Під дією цього поля позитивно заряджені іони набувають додаткової енергії і формуються в іонний пучок. Негативно заряджені іони відсікаються заземленою сіткою. Аксіально сформований іонний шнур далі формується механічними щілинами. Сформований таким чином іонний шнур проходить через електростатичний аналізатор, в якому відбувається подальше його формування у полі сферичного конденсатора з метою вирівнювання енергетичних характеристик іонів. Далі прямокутний іонний пучок надходить в постійне магнітне поле, де ізотопи розділяються в залежності від відношення маси до заряду. Ізотопи потрапляють на фотопластинку (фотоплівку) та взаємодіють з фоточутливим шаром. Стандартно оброблена фотопластинка містить лінійчатий мас-спектр, на якому представлені ізотопи елементів, що складають зразок. Ступінь почорніння ліній визначається кількістю ізотопів у даній речовині та їх енергетичними характеристиками.

Таким чином, мас-спектрометричний метод аналізу ґрунтується на властивості іонів з різним відношенням  $\frac{m}{q}$  ( $m$  – маса іона,  $q$  – заряд іона) розділятися під впливом магнітного поля [1]. Для прискорення іонів використовують електричне поле. Згідно з законом збереження енергії:

$$qU = \frac{mv^2}{2},$$

де  $U$  – прискорююча напруга;  
 $v$  – швидкість іона.

Звідси:

$$v = \sqrt{\frac{2qU}{m}}. \quad (1)$$

В магнітному полі на рухому частинку діє сила Лоренца:

$$F_{\text{л}} = qvB \cdot \sin \alpha,$$

де  $B$  – магнітна індукція;  
 $\alpha$  – кут між векторами  $\vec{v}$  та  $\vec{B}$ .

Якщо іон рухається перпендикулярно лініям магнітної індукції, то

$$F_{\text{л}} = qvB.$$

У випадку статичного однорідного магнітного поля траєкторією руху частинки буде коло, радіус якого  $R$  можна обчислити за другим законом Ньютона:

$$qvB = \frac{mv^2}{R},$$

де  $\frac{v^2}{R}$  – доцентрове прискорення частинки.

З останнього рівняння маємо:

$$R = \frac{mv}{qB}. \quad (2)$$

Остаточно, враховуючи рівняння (1):

$$R = \frac{m}{qB} \sqrt{\frac{2qU}{m}} = \frac{1}{B} \sqrt{\frac{2qUm^2}{mq}} = \frac{1}{B} \sqrt{\frac{2Um}{q}}$$

При умові, що іони мають однаковий електричний заряд і прискорені однаковою різницею потенціалів, радіус кривизни траєкторії іонів визначається їх масою:

$$R \approx \sqrt{m}.$$

Отже, іони фокусуються в різних точках фотоплівки. Після обробки на фотоплівці одержують мас-спектр. Заключним етапом мас-спектрометричного аналізу є обробка результатів: мас-спектр роздруковується на діаграмну стрічку з допомогою мікрофотометра.

Абсолютну концентрацію елемента в речовині розраховують таким чином:

$$A_n = \frac{S}{f \cdot Q \cdot K},$$

де  $A_n$  - величина, пропорційна абсолютній концентрації елемента;

$S$  – площа аналітичного піку;

$Q$  – експозиція, за якою визначається площа піку;

$f$  – природна розповсюдженість елемента;

$K$  – нормувальний коефіцієнт.

Площа аналітичного піку визначається з припущення близькості форми піку до трикутної – множенням висоти піку на його ширину, виміряну на середині висоти.

Атомна відносна концентрація та масова відносна концентрація визначаються як:

$$A_{\text{aò.}}(\%) = \frac{\dot{A}_n}{\sum \dot{A}_n} \cdot 100\%,$$

$$A_{\text{iañ.}}(\%) = \frac{M_n}{\sum M_n} \cdot 100\%,$$

де  $\dot{A}_n = m \cdot A_n$ ;

$m$  – маса атома ізотопа.

### Порядок виконання роботи:

Лабораторна робота виконується групами з 3-4 студентів. Кожна група одержує завдання: зразки і зняті фотоплівки з мас-спектрами відповідних зразків. Зразки потрібно вивчити, описати зовнішній вигляд і зарисувати структуру поверхні. При цьому слід мати на увазі вихідний агрегатний стан зразка (порошкоподібна речовина, запресована в таблетки; рідка речовина, абсорбована на пористих неактивних твердих матеріалах; суспензія, напилена на неактивну поверхню, тощо).

Використовуючи технічний опис до ЕМАЛ-2 та теоретичні відомості до лабораторної роботи, студенти практично знайомляться з будовою та роботою

енерго-мас-аналізатора ЕМАЛ-2 та з методикою дослідження [2]. При проведенні якісного аналізу студенти встановлюють відповідність піків на діаграмній стрічці елементам, що присутні у зразку. При цьому необхідно користуватися таблицею стабільних ізотопів елементів [3]. Починати розшифрування доцільно з встановлення лінії вуглецю, який обов'язково присутній в усіх зразках. Після розшифрування діаграм якісного аналізу ретельно вимірюють за допомогою лінійки висоти та півширини піків, що відповідають елементам, і розраховують абсолютні концентрації елементів в речовині, враховуючи, що площа аналітичного піка вибраного ізотопу приймається рівною площі трикутника, в якому висотою є висота піка, а основою - дві півширини піка.

Розповсюдженість ізотопу - таблична величина, яку для елементів знаходять в таблиці стабільних ізотопів. Величина експозиції, при якій визначається склад речовини, записується оператором в робочий журнал ЕМАЛ-2.

### Зміст звіту:

1. Назва роботи.
2. Мета роботи.
3. Накреслити схему, описати будову ЕМАЛ-2 та фізико-хімічні основи лазерної мас-спектрометрії.
4. Описати методику аналізу зразків на ЕМАЛ-2.
5. Розрахувати абсолютну концентрацію, відносні масову та атомну концентрації, похибки обчислень.
6. Занести одержані результати у таблицю:
- 7.

| №<br>п/п | Еле<br>мент | S,<br>мм <sup>2</sup> | Q,<br>Кл | f | A <sub>ат.</sub><br>, % | A <sub>ма</sub><br>с., % |
|----------|-------------|-----------------------|----------|---|-------------------------|--------------------------|
|          |             |                       |          |   |                         |                          |

7. Висновки по роботі.

### Питання для самоперевірки:

1. Яка мета мас-спектрометричного аналізу?
2. З яких основних блоків конструктивно складається лазерний енергомасаналізатор?
3. Назвіть основні послідовні процеси мас-спектрометричного аналізу.
4. Які фізичні закони використані при створенні мас-спектрометричного методу?
5. Як розрахувати концентрацію хімічного елемента в речовині за даними мас-спектра?



### Література

1. Быковский Ю.А., Неволин В.Н. Лазерная масс-спектрометрия.- М.: Энергоатомиздат, 1985.-128 с.
2. Оксенойд К.Г., Рамендик Г.И., Сотниченко Е.А. и др. Методика количественного элементного анализа порошкообразных геологических проб на лазерном масс-спектрометре// ЖАХ.- 1990.- Т. 45, №6.- С. 1197-1204.
3. Дубровська Г.М., Бутенко Т.І., Григор'єва Г.В. Переваги і можливості атомно-абсорбційної спектрофотометрії та лазерної мас-спектрометрії при контролі елементного складу порошкових матеріалів// Вісник ЧДТУ.- 2004.- №2- С. 96-100.

## ВИЗНАЧЕННЯ ФАЗОВОГО СКЛАДУ РЕЧОВИН МЕТОДОМ ТРАНСМІСІЙНОЇ ЕЛЕКТРОННОЇ МІКРОСКОПІЇ

**Мета роботи:** ознайомитися з будовою та принципом роботи трансмісійного електронного мікроскопа EM-200, опанувати методику дослідження мікроструктури речовин методом трансмісійної електронної мікроскопії, розшифрувати запропоновані викладачем електронограми.

**Прилади та матеріали:** трансмісійний електронний мікроскоп EM-200; електронограма; довідникові таблиці.

### Теоретичні відомості

Трансмісійна електронна мікроскопія (ТЕМ) використовується для дослідження тонких об'єктів [1,3], зокрема, ця методика незамінна при дослідженні структури та фазового складу тонких плівок.

Наразі тонкі плівки ( $d = 10^{-9} - 10^{-6} \text{ м}$ ) широко застосовуються в різних галузях науки і техніки. Найважливіші завдання, які вирішуються плівковим матеріалознавством – отримання плівкових матеріалів з широким спектром властивостей (електрофізичних, механічних, оптичних), розвиток методів синтезування плівкових систем з наперед заданими властивостями.

З тонкими плівками пов'язані такі галузі промисловості, як:

- металообробка – на робочий інструмент наносять покриття, яке забезпечує його зносостійкість;
- нанесення декоративних і захисних покриттів;
- мікротехнологія і виробництво мікроелектронних пристроїв – виготовлення функціональних шарів;
- оптика – отримання просвітлюючих і відбиваючих покриттів.

Тонкі плівки – це особливий вид стану конденсованої речовини. За своєю структурою і властивостями плівки можуть істотно відрізнятися від своїх масивних аналогів. Відмінність обумовлена специфікою їх формування: тонкі плівки отримують при конденсації молекулярних потоків речовини на підкладці (на поверхні твердого тіла).

Крім того, на властивості тонкоплівкових матеріалів впливають розмірні ефекти. Зміна властивостей пояснюється збільшенням ролі поверхні при зменшенні об'єму, оскільки об'єм  $V$  тіла змінюється пропорційно кубу лінійних розмірів, а площа  $S$  поверхні – квадрату. Відповідно, відношення  $S/V$  веде себе пропорційно  $1/r$ . Тому, сили поверхневого натягу, які в масивних зразках не відіграють суттєвої ролі, в нанооб'єктах стають суттєвими. А, оскільки вони діють в приповерхневому шарі, їх поведінку можна розглядати, як прикладення зовнішнього тиску, який може змінити, зокрема, температуру плавлення і міжплощинні відстані.



Структурні та фазові дослідження на трансмісійному електронному мікроскопі (ТЕМ) є важливими при вивченні властивостей тонких плівок. ТЕМ дозволяє отримувати пряме зображення об'єкта за допомогою електронного променя. Техніка просвічування електронами тонких об'єктів дозволяє отримувати розділення до 0,08 нм. Це суттєво перевищує можливості оптичного мікроскопа і пояснюється збільшенням роздільної здатності приладу при зменшенні довжини хвилі  $\lambda$  електромагнітного випромінювання. Згідно з гіпотезою де-Бройля електрон має властивості електромагнітної хвилі з  $\lambda = h/mv$ , де  $\lambda$  – довжина хвилі,  $h$  – стала Планка,  $m$  – маса електрона,  $v$  – швидкість електрона. Прискорюються електрони в сильному електричному полі, тому довжина хвилі електрона залежить від величини прискорюючої напруги  $U$ :

$$\lambda = \frac{h}{\sqrt{2m_0eU(1 + \frac{eU}{2E_0})}}, \quad (1)$$

де  $m_0$  – маса спокою електрона,  $e$  – заряд електрона,  $E_0 = m_0c^2$  – енергія спокою електрона. За формулою (1) можна обчислити довжину хвилі електрона для різних значень прискорюючої напруги:

**Таблиця 1.**

**Довжина хвилі електрона при різних значеннях прискорюючої напруги**

| U (кВ) | $\lambda$ (пм) |
|--------|----------------|
| 100    | 3,70           |

|      |      |
|------|------|
| 300  | 1,97 |
| 1000 | 0,87 |

ТЕМ (рис.2.1.) складається з електронної гармати (джерела електронів), системи магнітоелектричних лінз та системи детектування електронів. В електронній гарматі електрони вилітають із розігрітого катода за рахунок явища термоелектронної емісії і прискорюються високою напругою. Конденсорні лінзи формують паралельний електронний пучок, який потрапляє на зразок. У камері мікроскопа створюється високий вакуум ( $1,33 \cdot 10^{-4} - 6,66 \cdot 10^{-5} \text{ Па}$ ) для усунення взаємодії електронів з молекулами повітря.

Найпоширенішим режимом

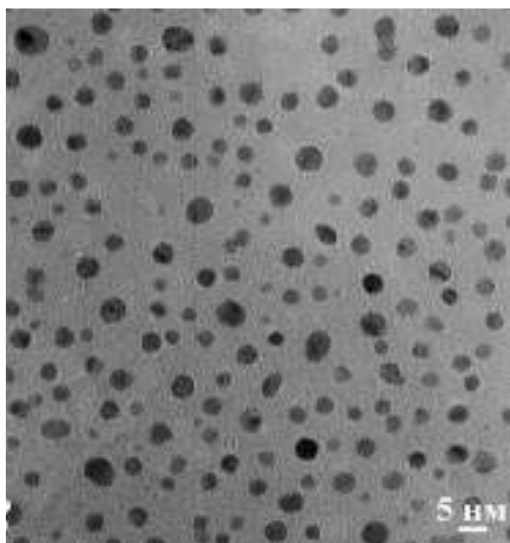


Рис. 2.2. Світлопольне зображення наночастинок золота на вуглецевій плівці.

Темнопольний режим – це режим спостереження дифракції електронів на кристалічному зразку. При вимкненні лінзи об'єктива чи зміні її фокусу, на екрані отримаємо дифракційну картину у вигляді світлих максимумів на темному полі. Це пов'язано з тим, що, завдяки впорядкованому розташуванню

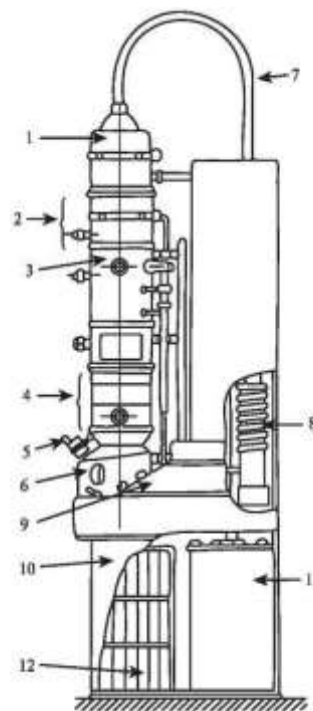


Рис. 2.1. Трансмісійний електронний мікроскоп: 1 – електронна гармата; 2 – конденсорні магнітні лінзи; 3 – об'єктив; 4 – проєкційні магнітні лінзи; 5 – світловий мікроскоп; 6 – тубус з оглядовими вікнами; 7 – високовольтний кабель; 8 – вакуумна система; 9 – пульт управління; 10 – стенд; 11 – високовольтне джерело живлення; 12 – джерело живлення лінз.

роботи ТЕМ є світлопольний режим, при якому лінза об'єктива формує на екрані двовимірну проєкцію зразка (рис. 2.2). Більш темні ділянки зображення будуть відповідати тим ділянкам зразка, які сильніше поглинають електрони. Отже, зображення зразка на екрані буде темним на світлому полі. Світле поле утворюватимуть ті електрони, які пройшли за межами зразка.

атомів, кристал можна розглядати, як просторову дифракційну решітку для електромагнітних хвиль.

Дифракційна картина утворюється внаслідок інтерференції електромагнітних хвиль, відбитих від кристалографічних площин кристалу і підлягає закону Вульфа-Брегга:

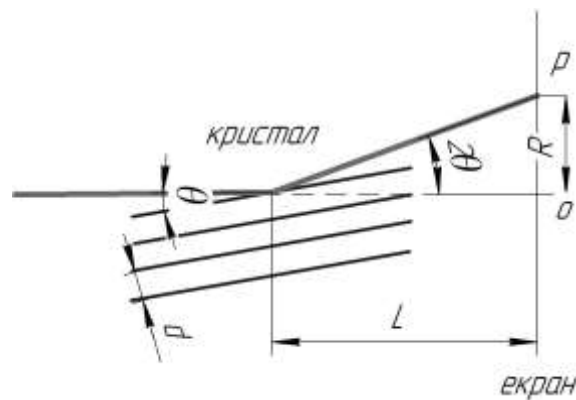
$$2d\sin\theta = \lambda, \quad (2)$$

де  $d$  – міжплощинна відстань;  $\theta$  – кут ковзання (рис.3);  $\lambda$  – довжина хвилі.

Враховуючи, що кут  $\theta$  дуже малий можемо наближено вважати, що  $\sin\theta \sim \theta$ , а  $2\theta \sim R/L$  (рис.2.3). Тоді формула (2) набуде вигляду:

$$d \frac{R}{L} = \lambda, \quad (3)$$

де  $L$  – відстань від кристалу до екрана;  $R$  – відстань максимуму дифракційної картини  $P$  від її центра  $O$ .



у

Рис. 2.3. Дифракція електронів на кристалі.

полікристалічному зразку окремі кристали мають різну орієнтацію один відносно одного, тому дифракційна картина, в цьому випадку, матиме вигляд концентричних кілець різного радіуса  $R$  відносно її центра  $O$  (рис.2.4.).

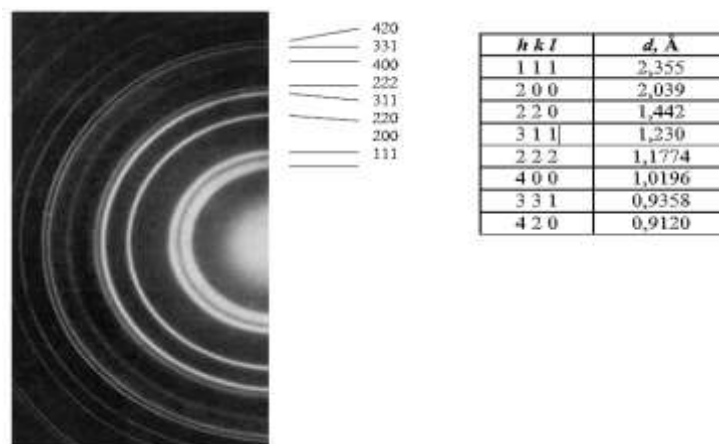


Рис. 2.4. Електронограма плівки золота.

### Порядок виконання роботи:

Лабораторна робота виконується групами з 3-4 студентів. З метою дотримання норм техніки безпеки студенти не допускаються до роботи на увімкненій установці, а працюють із роздатковим матеріалом, опановують методику обробки експериментальних даних, аналізують результати проведених досліджень.

Кожна група отримує електроннограму тест-об'єкту (Al), електроннограми зразків, які потрібно розшифрувати, таблиці картотеки ASTM [2], що містять базу даних про міжплощинні відстані.

Використовуючи технічний опис електронного мікроскопа EM-200 і теоретичні відомості до лабораторної роботи, студенти знайомляться з роботою TEM та з механізмом утворення дифракційної картини.

Для визначення міжплощинних відстаней використовують формулу

$$d = C/R,$$

де  $C$  – постійна приладу;  $R$  – радіус кільця на електроннограмі. Постійну приладу  $C = d \cdot R$  визначають досліджуючи електроннограму тест-об'єкта (Al). Для цього вимірюють радіуси кілець  $R_i$  і ставлять їм у відповідність відомі значення міжплощинних відстаней  $d_i$  у кристалі Al. Результати дослідження представляють у вигляді таблиці, наприклад:

Таблиця 2.

Кристаліграфічні характеристики Al

| № | $d_i$ (Å) | $R_i$ (мм) | $C_i$ (Å · мм) |
|---|-----------|------------|----------------|
| 1 | 2,33      | 13,8       | 32,15          |
| 2 | 2,02      | 15,3       | 30,9           |
| 3 | 1,43      | 16,8       | 25,02          |
| 4 | 1,219     | 23,6       | 28,8           |

Остаточне значення постійної приладу обчислюють за формулою

$$C = \frac{\sum_{i=1}^N C_i}{N}.$$

Щоб розшифрувати запропоновану викладачем електроннограму, студенти вимірюють радіуси кілець  $R_i$  на електроннограмі, та обчислюють міжплощинні відстані за формулою  $d_i = C/R_i$ . По таблицям ASTM знаходять схожий набір міжплощинних відстаней ( $d_{\text{табл}}$ ), а, отже, визначають, яка кристалічна фаза присутня в об'єкті дослідження. Отримані результати заносять в таблицю 3:

Таблиця 3.

## Кристаллографічні характеристики дослідженого об'єкта

| $R_i$<br>(мм) | $d_i(\text{Å})$ | $d_{\text{табл}}(\text{Å})$ |
|---------------|-----------------|-----------------------------|
|               |                 |                             |

За результатами проведених досліджень студенти складають звіт згідно форми:

1. Назва роботи.
2. Мета роботи.
3. Перелік використаних в роботі приладів та матеріалів.
4. Схема та принцип роботи ТЕМ.
5. Методика розшифровки електроннограми.
6. Експериментальні розрахунки.
7. Таблиця з результатами дослідження.
8. Висновки по роботі.

**Питання для самоперевірки.**

1. Чому електронний мікроскоп має суттєво більшу роздільну здатність, ніж оптичний мікроскоп?
2. В чому полягає гіпотеза де-Бройля?
3. З яких основних блоків конструктивно складається ТЕМ?
4. Розкрийте фізичну суть роботи ТЕМ?
5. Як утворюється електроннограма?
6. В чому полягає методика розшифровки електроннограми?

**Література**

1. Вегман Е.Ф., Руфанов Ю.Г., Федорченко И.Н. Кристаллография, минералогия, петрография и рентгенография. - М.: Металлургия, 1991. - 210 с.
2. Миркин Л.И. Справочник по РСА поликристаллов. / М.: Физматиздат. – 1961. – 803 с.
3. Горелик С.С., Расторгуев Л.Н., Скаков Ю.А. Рентгенографический и электроннографический анализ. – М.: Металлургия, 1979. – 366 с.

## МЕТОД РЕМ (РАСТРОВОЇ ЕЛЕКТРОННОЇ МІКРОСКОПІЇ) ДЛЯ ДОСЛІДЖЕННЯ СТРУКТУРИ ТА ТОПОГРАФІЇ ПОВЕРХНІ РІЗНИХ МАТЕРІАЛІВ

**Мета роботи:** ознайомитись з принципом роботи та будовою електронного мікроскопа РЕМ-100у, установкою для підготовки об'єктів ВУП-5, з методикою підготовки об'єктів для дослідження; дослідити структуру покриттів та вихідних порошків. Навчитись визначати розміри структури по зображенню.

**Прилади та матеріали:** електронний мікроскоп РЕМ-100у; вакуумний напилювальний пост ВУП-5; спирт етиловий ГОСТ 18300-72.

### Теоретичні відомості

Растрова електронна мікроскопія є сучасним методом дослідження матеріалів, так як дає можливість вивчати окремі елементи субструктури твердого тіла. По електронним фотографіям можна визначати розмір зерен і їх морфологію, форму границь між ними, перехідні зони, структуру поверхні злому, топографію поверхні і розміри кристалів. Одночасне вивчення структури поверхні, концентраційного розподілення елементів і деяких фізичних властивостей матеріалів дозволяє встановити зв'язок між структурою і властивостями.

Дана лабораторна робота призначена, в основному, для дослідження об'єктів композиційних матеріалів і покриттів на основі тугоплавких сполук. Для комплексного дослідження об'єктів необхідно застосування РЕМ з лазерною мас – спектрометрією і рентгеноструктурним аналізом.

Растровий електронний мікроскоп РЕМ – 100у з рентгенівським мікроаналізатором дозволяє на високому рівні спостерігати і вивчати структуру поверхні неоднорідних органічних і неорганічних матеріалів, досліджувати мікрорельєф, розподіл хімічного складу по об'єкту (МРСА). Об'єктами дослідження можуть бути метали, неметали (порошки, скло, солі) композиційні матеріали, мінерали, мікросхеми, біологічні зрізи [1].

За допомогою електронної мікроскопії можна отримати інформацію про структуру сплавів без приготування мікрошліфа, про зміну елементного складу сплавів в процесі деформації або інших впливів. Інформативність метода РЕМ набагато збільшується при одночасному проведенні локального хімічного аналізу за допомогою приставок рентгенівського спектрографа хвильової або енергетичної дисперсії.



**Основними задачами,** що вирішуються за допомогою РЕМ, є наступні:

1. Вивчення структури гетерофазних матеріалів, властивості яких в більшості визначаються розмірами, розподілом і природою дуже дисперсних надлишкових фаз різного складу;

2. Вивчення структури поверхні руйнування (метод електронної фрактографії) із встановлення характеру руйнування і впливу різних фаз, в тому числі неметалічних включень на зароджувані тріщини;

3. Вивчення дефектності поверхні, що виникає в процесі виготовлення матеріалу, з метою встановлення причин і їх усунення;

4. Дослідження структури проміжних шарів між композиціями, а також між основою (підложкою) і покриттям;

5. Дослідження процесів деформації, рекристалізації, зв'язку структури матриці з дисперсними фазами в дисперсно – зміцнених матеріалах;

6. Створення нових каталізаторів із заданими властивостями поверхні (топографія і розміри пор носія і підложки), нових адсорбентів для очистки промислових викидів.

7. Вимірювання лінійних розмірів елементів мікроструктур в мікроелектронному виробництві.



### **Будова та принцип роботи електронного мікроскопа РЕМ-100у**

Растровий електронний мікроскоп (РЕМ) – це прилад, в основу роботи якого покладений телевізійний принцип розгортки тонкого пучка електронів на поверхні досліджуваного об'єкта. РЕМ використовуються при дослідженні непрозорих для електронів об'єктів. Поверхня зразка сканується (пробігається) дуже тонким (50 – 100 А) електронним пучком – зондом, створеним за допомогою трьох електронних лінз. Електронна пляма, рухаючись по поверхні об'єкту, утворює на ній систему строк – растр. Звідси і назва – скануючий або растровий мікроскоп. Потрапляючи на поверхню, яка досліджується, електрони частково поглинаються, відбиваються, розсіюються, вибивають вторинні електрони, викликають рентгенівське випромінювання.

Схема одержання зображення показана на рис. 3.1. Поверхня зразка (1) взаємодіє з пучком електронів, прискорених напругою 30-40 kV. Спеціальний генератор здійснює сканування пучка по певній ділянці поверхні об'єкта. Пучок електронів формується за допомогою катода (5), 3-х електромагнітних лінз (2,4) та проміжних діафрагм. Зображення формується у вторинних електронах, що виникають при взаємодії первинного пучка електронів з матеріалом об'єкта и спостерігається на екрані електронно-променевої трубки (10) Сигнал вторинних електронів підсилюється фотопомножувачем (9). Мікроскоп обладнано детектором рентгенівського випромінювання (7) для проведення мікро- рентгеноспектрального аналізу.

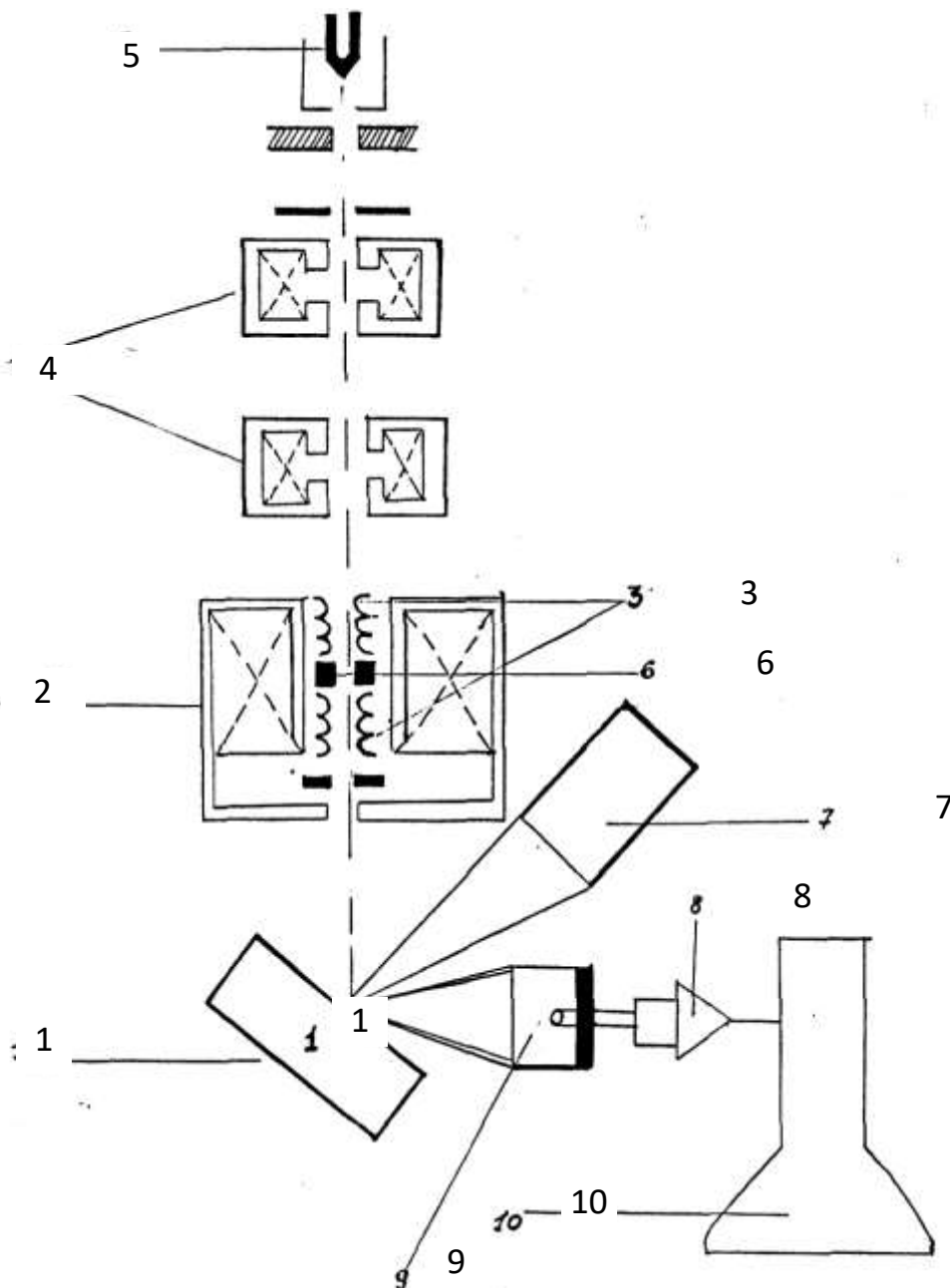


Рис. 3.1. Схема електронного мікроскопу РЕМ – 100у: 1 – зразок; 2 – 4 електромагнітні лінзи; 3 – котушка відхиляюча; 5 – катод; 6 – стигматор; 7 – детектор рентгенівського випромінювання; 8 – підсилювач фотопомножувача; 9 – детектор вторинних електронів; 10 – електронно – променева трубка.

### Методики підготовки об'єктів для дослідження методом РЕМ

Однією із найбільших переваг растрової електронної мікроскопії є можливість дослідження поверхні зразків в режимі вторинних електронів без попередньої підготовки (металічні об'єкти). Товщина зразків визначається розмірами столика – об'єктотримача ( $h=6$  мм), але зразок не повинен бути більше  $1\text{ см}^3$ . Об'єкт можна розміщувати під будь – яким кутом до електронного пучка. Металічні та металокерамічні об'єкти ретельно

знежирюють для отримання топографічного контрасту. Методи очищення поверхні порошків-конгломератів полягають у промиванні розчинниками (спиртом, бензином) і знежиренні при ультразвуковій обробці, поверхні мінералів – механічному очищенню, хімічному травленні. Ці методи слід використовувати так, щоб нанести найменше пошкодження поверхні зразка.

У випадку дослідження непровідних матеріалів, наприклад, силікатів, оксидів, або неметалічних включень в металічному зразку, електрони можуть збиратися на їх поверхні через відсутність стікання зарядів і створення просторового заряду, що призводить до засвічування плівки при фотографуванні. В такому випадку застосовуються напилювання на вакуумному напилювальному пості ВУП – 5 тонкої плівки (товщиною 10 – 20 мкм) металу, переважно Al, Zn, Cu.



**Рекомендовані наважки (P) металу для напилення на ВУП – 5 в залежності від товщини шару, що отримується ( $\alpha$ )**

| Au              |          | Pt              |          | Ag              |          | Ni              |          |
|-----------------|----------|-----------------|----------|-----------------|----------|-----------------|----------|
| $\alpha$ ,<br>Å | P,<br>мг | $\alpha$ ,<br>Å | P,<br>мг | $\alpha$ ,<br>Å | P,<br>мг | $\alpha$ ,<br>Å | P,<br>мг |
| 1               | 0,<br>2  | 1               | 0,<br>2  | 1               | 0,<br>1  | 5               | 0,<br>4  |
| 5               | 1,<br>0  | 5               | 1,<br>1  | 5               | 0,<br>5  | -               | -        |
| 7               | 1,<br>4  | -               | -        | -               | -        | -               | -        |

|                 |                 |                 |                 |                 |                 |                 |                 |
|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|
| 10              | 0 <sup>2,</sup> | 10              | 0 <sup>2,</sup> | 10              | 0 <sup>1,</sup> | 10              | 8 <sup>0,</sup> |
| 15              | 7 <sup>2,</sup> | -               | -               | -               | -               | -               | -               |
| 20              | 0 <sup>4,</sup> | 20              | 4 <sup>4,</sup> | 20              | 2               | 20              | 6 <sup>1,</sup> |
| 25              | 0 <sup>5,</sup> | -               | -               | -               | -               | -               | -               |
| 30              | 0 <sup>6,</sup> | 30              | 5 <sup>6,</sup> | 30              | 3               | -               | -               |
| 50              | 10              | 50              | 11              | 50              | 5               | -               | -               |
| 75              | 15              | -               | -               | -               | -               | -               | -               |
| 0 <sup>10</sup> | 20              | 0 <sup>10</sup> | 22              | 0 <sup>10</sup> | 10              | 0 <sup>10</sup> | 8               |
| 0 <sup>13</sup> | 25              | 0 <sup>15</sup> | 33              | -               | -               | -               | -               |
| 0 <sup>16</sup> | 31              | -               | -               | 0 <sup>16</sup> | 16              | -               | -               |
| 0 <sup>18</sup> | 35              | -               | -               | -               | -               | -               | -               |
| 0 <sup>20</sup> | 40              | 0 <sup>20</sup> | 44              | 0 <sup>20</sup> | 20              | -               | -               |

#### Вакуумний напилювальний пост ВУП-5

При дослідженні частинок і волокон в композиційних матеріалах використовується методика підготовки і препарування ультрадисперсних частинок [10].

При дослідженні порошків на металічний столик – підложку наноситься шар аквадаги (вуглецевої пасти) або звичайного лаку, на який через 2 – 3 с наносять щіточкою порошок. Якщо наносити порошок надто рано, він почне занурюватись в лак і змішуватись, утворюючи “рідке покриття” на частинках, які стають непридатними для дослідження. Надлишкові частинки здуваються зі столика гумовою грушею. Далі, частинки разом зі столиком напилюються тонким шаром вуглецю або металу .

При дослідженні порошків і атестації розмірів їх частинок більш точно, рекомендується таким же способом наносити їх на мікросітку з відомим періодом решітки, наприклад, 25 мкм (рис. 3.3.).

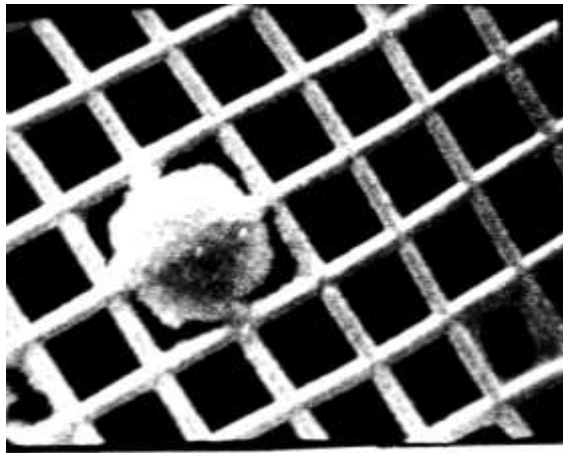


Рис. 3.3. Частинка порошку на сітці з періодом решітки 25 мкм, розмір частинки ~ 45 мкм.

Також для визначення реального розміру елементу структури зразка використовують простий метод – розмір елементу на екрані мікроскопу, визначений за допомогою лінійки ділять на величину збільшення на індикаторі.

### **Приклади дослідження поверхні об'єктів композиційних матеріалів у вторинних електронах (вихідні порошки і плазмові покриття)**

На рис. 3.4-3.6. представлені результати дослідження в режимі “вторинних електронів” поверхні порошків Ni – Al і самофлюсуючого сплаву ПГСР – 3, а також покриттів на підложках сталь 08Кп і сталь- 45 відповідно.

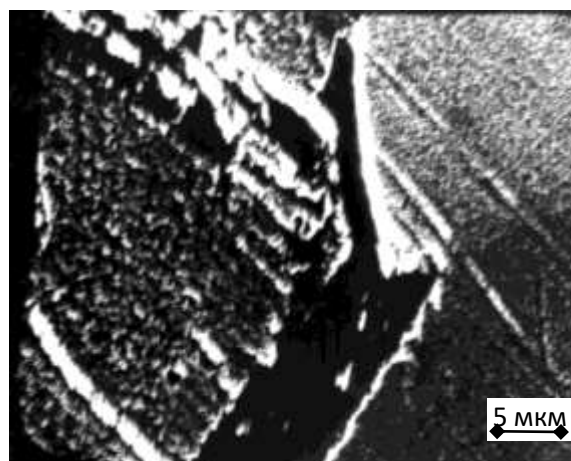
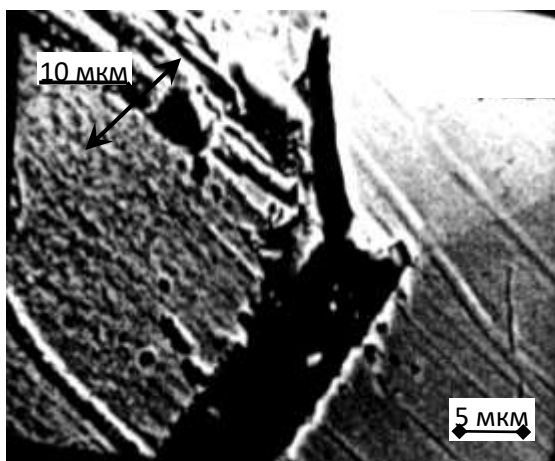
Інтерпретація результатів дослідження порошків і покриттів проводиться в залежності від задач. З отриманих знімків можна визначити розмір частинок, їх морфологію, розподілення по розмірах, характер взаємодії фаз на поверхні, наявність дефектів і пор, тобто якість покриття.

Вивчення мікрорельєфу з отриманих сканограм у вторинних електронах поверхні дозволяє атестувати якість покриття.

По знімках (рис. 3.4 а,б) поверхні основи (Fe – Армко) і електролітичного покриття Ni – Cr, отриманого з наступним спеціальним високошвидкісним охолодженням, виявлений дифузійний шар товщиною до 10 мкм (рис. 3.4. а) і перехідні шари Fe – Ni і Cr – Fe (1,5 – 2 мкм), які забезпечують адгезійну міцність формуючого покриття. Видимі борозни на поверхні вказують на погану якість металографічного шліфу, що добре виявляються на РЕМ – 100 завдяки достатньої глибини різкості, рис.3.5.

По знімках термореагуючих порошків (рис. 3.7. а,б,в) Ni – Al можна сказати, що ці частинки неправильної форми, розмір їх складає 20 – 50 мкм і на їх поверхні прикріплені більш менші частинки Ni – Al розміром 1,5 – 2 мкм.

По знімках порошків самофлюсуючого сплаву ПГСР – 3 (рис. 3.7. г,д,е) можна судити про сферичну форму частинок з пористою структурою поверхні. Розмір пор ~ < 0,5 мкм. Розмір сфер – 40 мкм і менше.



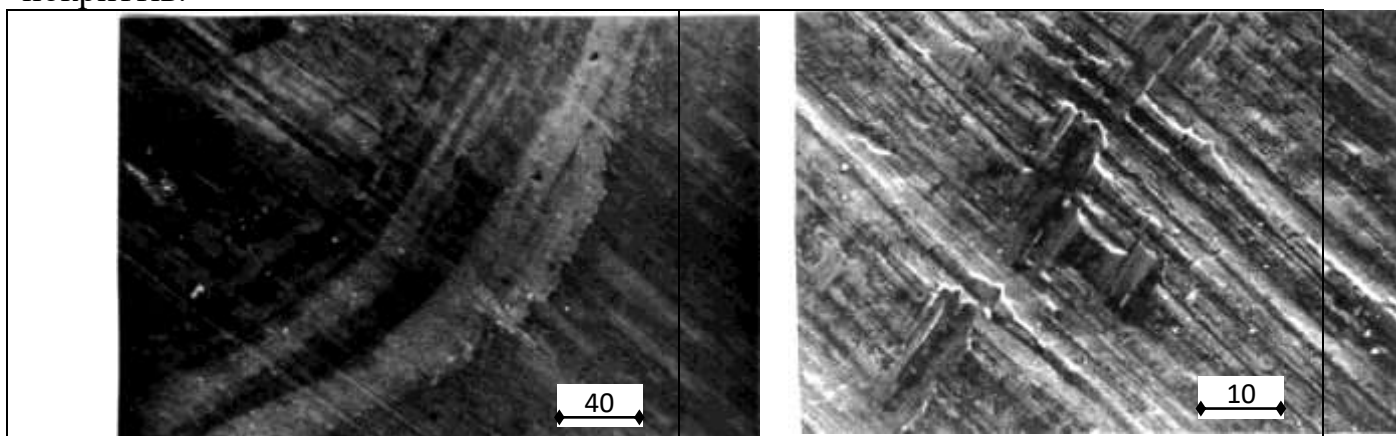
а)

б)

Рисунок 3.4. Електронно – мікроскопічні знімки поверхні дифузійних шарів Fe – Ni – Cr:

а – топографія, зб. 1650; б – Y – модуляція, зб. 1650.

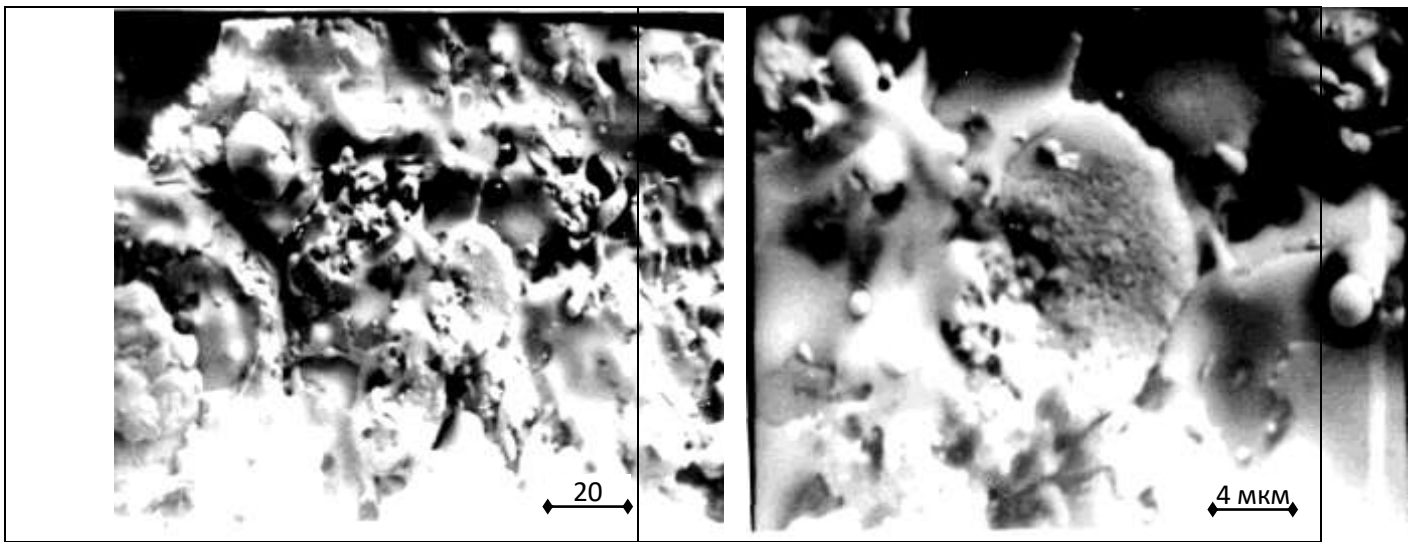
На рис. 3.5.-3.6. представлені приклади дослідження структури і морфології покриттів в залежності від технологічних умов нанесення цих покриттів.



а)

б)

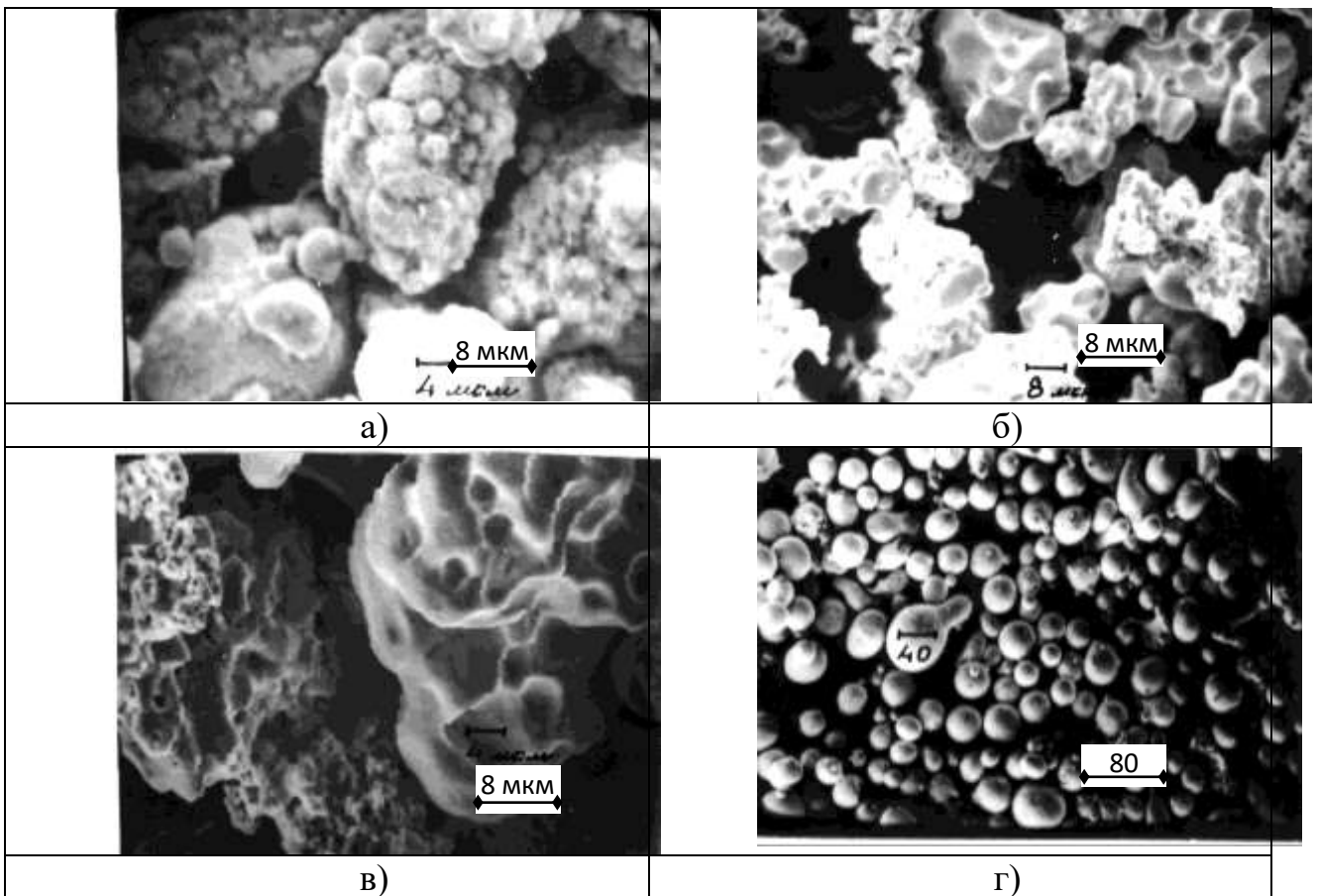
Рисунок 3.5. Електронно – мікроскопічні знімки поверхні з Ni – Al покриттям на сталі 08 Кп (РЕМ – 100у): а – зб. 120; б – зб. 500.



а)

б)

Рисунок 3.6. Електронно – мікроскопічні знімки поверхні покриття із порошку ПГСР (РЕМ – 100у): а – покриття, зб. 200; б – покриття, зб. 1000.



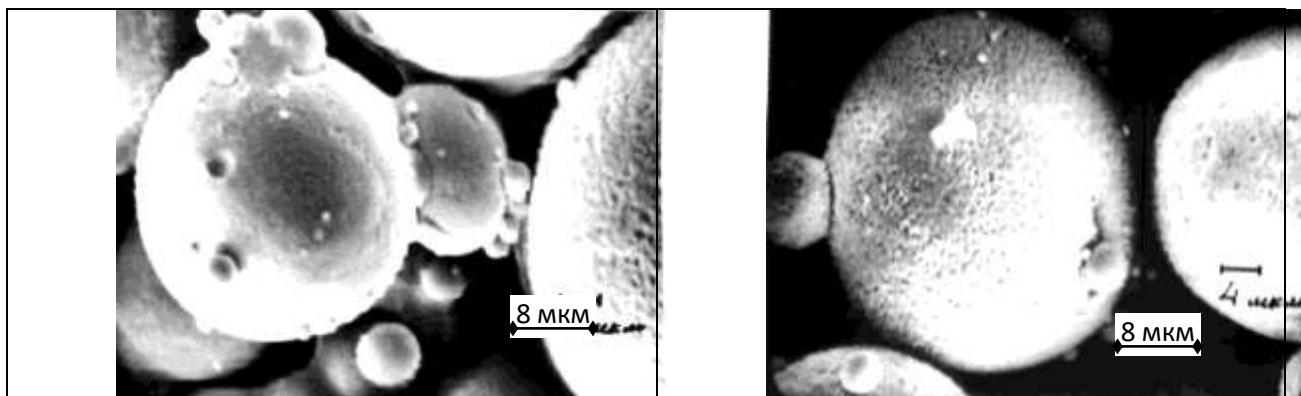
а)

б)

в)

г)





д)

е)

Рисунок 3.7. Електронно-мікроскопічні знімки поверхні вихідних порошків, що використовуються для отримання плазмових покриттів (а-е) і вихідного порошку заліза після диспергування на УЗДН-А (ж) (РЭМ-100у):

а, б, в – порошок ПН85Ю15 (Ni-Al), зб.1000, 500, 1000; г, д, е - порошок ПГСП-3 (сплав Ni, Cr, Si, B, Fe), зб.100, 1000, 1000.

### Порядок виконання роботи:

Лабораторна робота виконується групами з 3-4 студентів. Кожна група одержує завдання:

1. Ознайомитись з будовою та принципом роботи електронного мікроскопа РЕМ-100у і вакуумного напилювального посту ВУП-5.
2. Ознайомитись з методикою підготовки об'єктів для дослідження в електронному мікроскопі (нанесення струмопровідних плівок).
3. За допомогою оператора провести дослідження морфології та елементів структури дифузійних та плазмових покриттів на сталі.
4. Замалювати та описати структуру покриттів, виміряти розмір окремих структурних складових покриттів.
5. Оформити результати та скласти звіт.

Результати занести в таблицю:

| № зр азка | Розміри фаз або частинок, мкм |             |          |
|-----------|-------------------------------|-------------|----------|
|           | максимальний                  | мінімальний | середній |
|           |                               |             |          |
|           |                               |             |          |
|           |                               |             |          |

### Зміст звіту

1. Назва роботи.

2. Мета роботи.
3. Схема електронного мікроскопа РЕМ-100у.
4. Опис морфології зразків, що досліджуються.

#### **Питання для самоперевірки.**

1. Які основні задачі вирішуються за допомогою растрової електронної мікроскопії?
2. З яких основних блоків конструктивно складається растровий електронний мікроскоп?
3. В чому полягають методики підготовки об'єктів для дослідження методом РЕМ?
4. Які фізичні закони використані при розробці методу растрової електронної мікроскопії?
5. Для яких матеріалів використовують вакуумний напилювальний пост ВУП – 5 з метою напилення тонких плівок?

#### ***Література:***

1. Гоулдстейн Дж., Ньюбери Д., и др. Растровая электронная микроскопия и рентгеновский микроанализ: в 2 – х книгах. Пер. с англ. – М.: Мир, 1984, С. 296 и С. 348.
2. Батырев В.А. Рентгеноспектральный электроннозондовый микроанализ. М., Metallurgia, 1982.
3. Энгель А., Клингеле Г. Растровая электронная микроскопия. Справочник. М.: Metallurgia, 1986.
4. Микроскоп электронный растровый типа РЭМ – 100у. Техническое описание и инструкция по эксплуатации ЦФ 1.720.042 ТО, 1984.
5. Диспергатор ультразвуковой типа УЗДН – А. Техническое описание и инструкция по эксплуатации ЦФ 3.836.000 ФО, 1990.
6. Пост вакуумный универсальный типа ВУП – 5. Техническое описание и инструкция по эксплуатации 2.950.122 ТО, 1989.
7. Сб. трудов: Получение, свойства и применение тонких металлических порошков, Наукова думка., Киев., 1971, с. 141.
8. Пилянкевич А.Н. Практика электронной микроскопии. Киев: Машгиз, 1961.
9. Этап 1 х/т 62 – 90. “Разработка методики исследования порошков. Исследование структуры и состава металлических порошков”. № Гос. регистрации 01.90.0044388.
10. А.с. № 1739266 от 08.11.92г. “Способ препарирования ультрадисперсных порошков и сред для электронно – микроскопических исследований”.

## **ВИЗНАЧЕННЯ ФАЗОВОГО СКЛАДУ РЕЧОВИНИ МЕТОДОМ РЕНТГЕНОСТРУКТУРНОГО АНАЛІЗУ**

**Мета роботи:** ознайомлення з методом рентгеноструктурного аналізу, будовою дифрактометра ДРОН-3М, принципом дії рентгенівської трубки та методикою визначення фазового складу речовин.

**Прилади та матеріали:** рентгенівський дифрактометр загального призначення ДРОН-3М; кювета з матеріалом, що досліджується; масштабна лінійка; інженерний калькулятор.

### **Теоретичні відомості**

Визначення фазового складу речовин методом рентгеноструктурного аналізу (РСА) проводиться на рентгенівському дифрактометрі і полягає в отриманні та аналізі дифракційної картини, яка виникає в результаті інтерференції рентгенівських променів, що розсіюються атомами речовини.

Крім визначення фазового складу матеріалів (вихідних матеріалів металургійного виробництва, продуктів синтезу, покриттів, тонких плівок і т. ін.), методом РСА можна контролювати зміни фазового складу при їх термічній та хіміко-термічній обробці.

Дифрактометр ДРОН-3М містить три основних вузла (рис. 4.1.):

- високовольтне джерело живлення рентгенівської трубки (до 50 кВ);
- дифрактометричний вузол, який складається з рентгенівської трубки в захисному кожусі та гоніометра з блоком детектування (лічильником). Рентгенівський гоніометр - пристрій для відліку кутів повороту зразка та детектора по відношенню до первинного пучка рентгенівських променів. Він забезпечує синхронний поворот зразка та лічильника навколо загальної вісі з потрібними кутовими швидкостями та їх окремий поворот навколо тієї ж осі від електромоторів чи вручну;
- лічильно-реєструючий та керуючий пристрій, в якому реєструються електричні імпульси, в які перетворюються кванти рентгенівського випромінювання (сцинтиляційний або пропорційний лічильник - детектор рентгенівського випромінювання).



Розрахунок дифракції на кристалічній ґратці оснований на представленні кристала у вигляді систем паралельних площин. Кожна така площина проходить через велику кількість вузлів ґратки і називається сітчастою площиною. Припускається, що сітчасті площини дзеркально відбивають рентгенівські хвилі. Для виникнення дифрактометричного максимуму необхідним є підсилення хвиль, які відбиваються всіма паралельними сітчастими площинами, при інтерференції. Ця умова виконується лише при певних співвідношеннях між довжиною хвилі та кутом її падіння на сітчасті площини. Кожна фаза, яка має кристалічну структуру, характеризується певним, властивим тільки даній фазі, набором дискретних значень міжплощинних відстаней  $d/n$  від максимального і нижче.

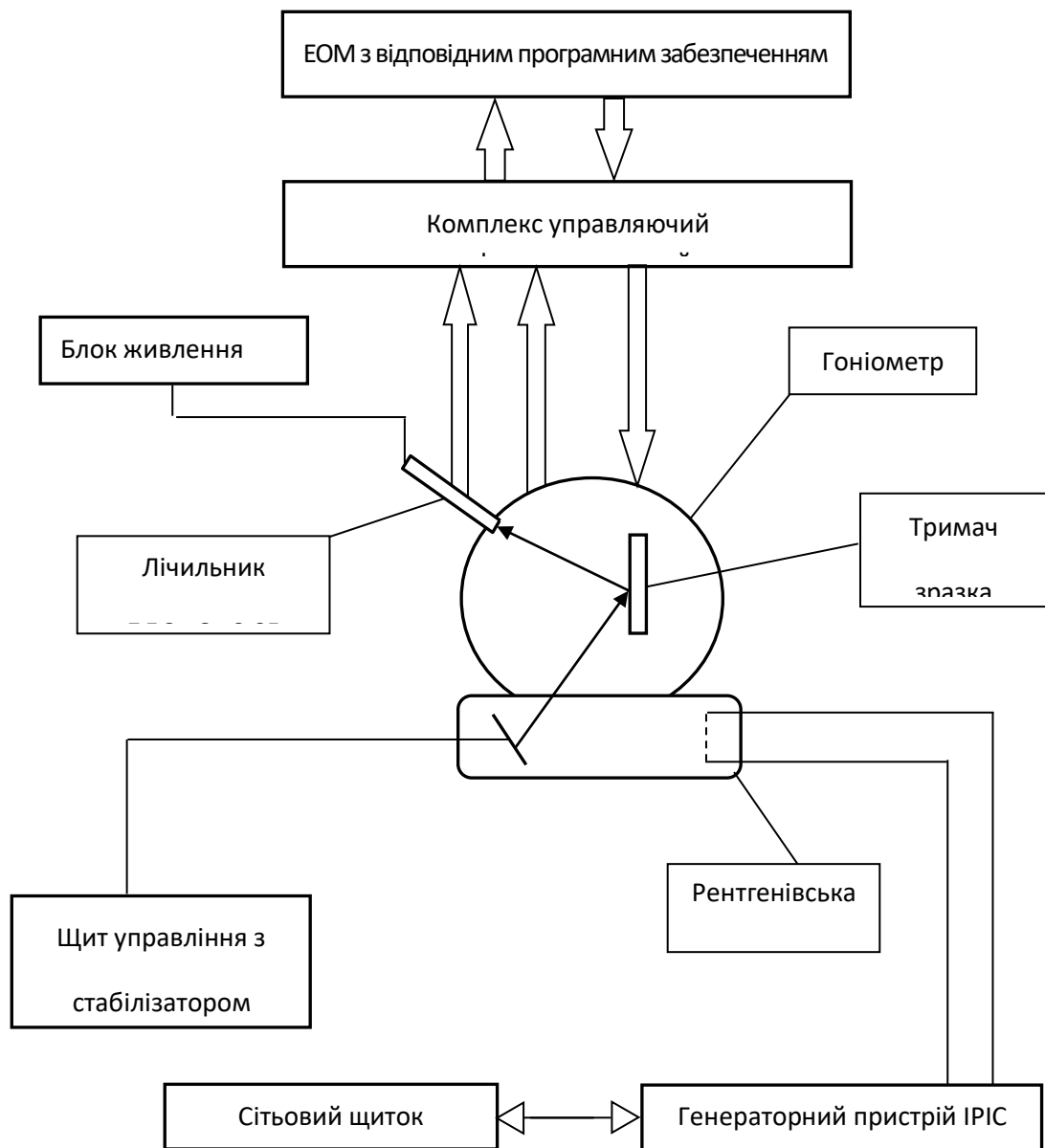


Рис. 4.1. – Принципова схема дифрактометра ДРОН-3М

Залежність інтенсивності випромінювання від кута дифракції, що зафіксована лічильником квантів випромінювання, називається дифрактограмою (рис. 4.2.). Як впливає з рівняння Вульфа-Бреггів, кожному значенню міжплощинної відстані відповідає лінія на дифрактограмі від полікристалічного зразка під певним кутом  $\theta$  (при постійному значенні  $\lambda$ ). Таким чином, певному набору міжплощинних відстаней для кожної фази на дифрактограмі буде відповідати певна система ліній (дифракційних максимумів). Відносна інтенсивність цих ліній на дифрактограмі залежить перш за все від структури фази. Отже, визначивши місцеположення ліній на дифрактограмі (кут  $2\theta$ ) та знаючи довжину хвилі випромінювання, на якому було знято дифрактограму, можна визначити значення міжплощинних відстаней  $d/n$  за формулою Вульфа-Бреггів :

$$d/n = \lambda / (2 \sin \theta) \text{ або } n\lambda = 2d \sin \theta. \quad (1)$$

Визначивши набір  $d/n$  досліджуваного матеріалу та зіставивши його з відомими даними  $d/n$  для чистих речовин, їх різних сполук, можна встановити, яку фазу складає даний матеріал. Задача якісного фазового аналізу значно полегшується, якщо відомий хімічний склад матеріалу, тому що тоді можна зробити попередні припущення про можливі в даному матеріалі фази.

Дифрактограма багатофазної системи представляє собою результат накладення дифрактограм окремих фаз, інтенсивності ліній яких пропорційні кількості фази зразка. Тому фаза, вміст якої в зразку невеликий, буде представлена на дифрактограмі лише обмеженим числом найінтенсивніших ліній. Фазовий аналіз включає порівняння експериментальних та теоретичних (табличних та розрахункових) значень інтенсивності ліній.

Для визначення фазового складу зразка при зйомці дифрактограми необхідним є підбір таких умов, які дозволяють отримувати високу точність і високу чутливість у визначенні інтенсивності ліній, достатню точність при визначенні міжплощинних відстаней та експресність аналізу.

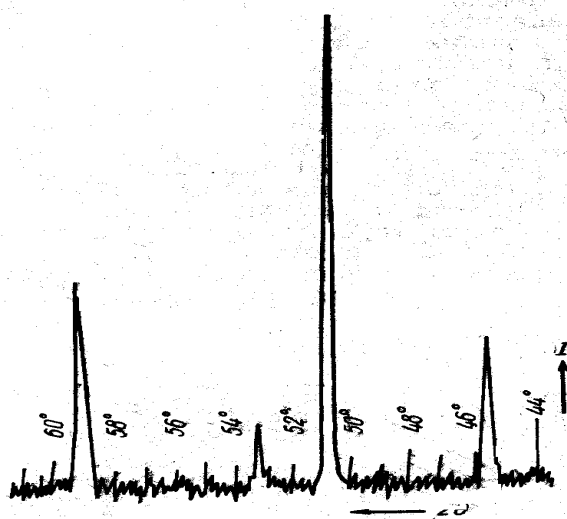


Рис. 4.2. – Ділянка дифрактограми міді. Випромінювання  $\text{CoK}\alpha$

В приладах загального призначення використовують схему фокусування по Бреґу-Брентано (рис.4.3.), яка полягає в тому, що центри фокусу трубки, зразка та щілини лічильника лежать в горизонтальній площині, досліджувана площина зразка суміщається з віссю гоніометра, а фокус трубки та щілина лічильника лежать на колі радіусом  $R$ . Зразок обертається з постійною кутовою швидкістю навколо гоніометра, а лічильник із подвійною кутовою швидкістю переміщується по колу радіуса  $R$ . При цьому в конкретний момент часу площина поверхні зразка повернута на кут  $\theta$  а лічильник на кут  $2\theta$  відносно лінії поширення рентгенівських променів.

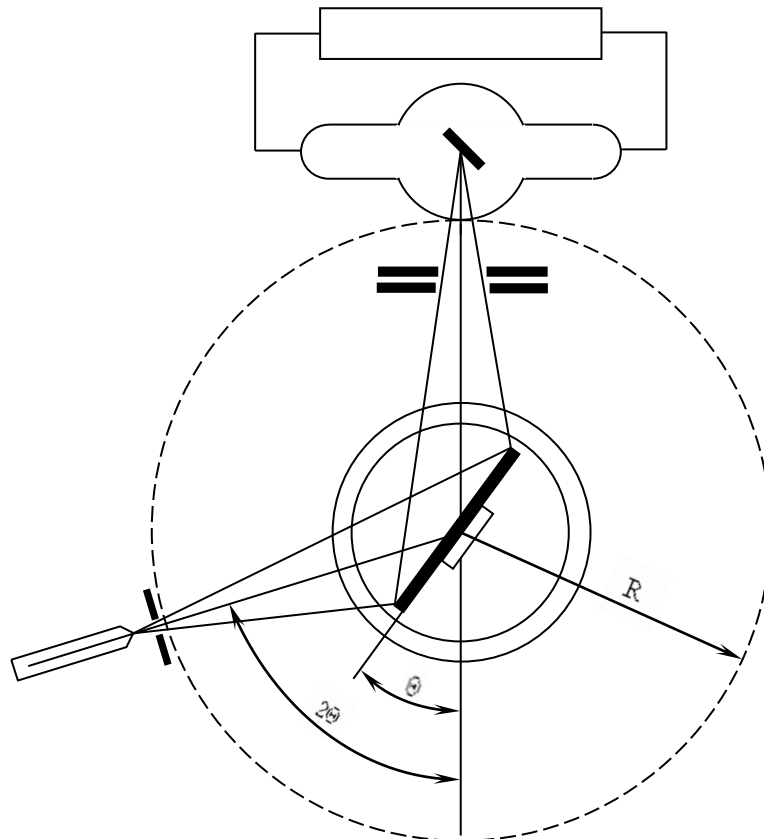


Рис. 4.3. – Схема фокусування дифрактометра по Бреггу-Брентано

Особливістю такої схеми є те, що у положенні відбивання при реєстрації дифракційного максимуму (НКЛ) виявляються ті кристали, кристалографічні площини яких паралельні поверхні зразка (нормаль до площини, що відбиває, паралельна нормалі до поверхні зразка).

Це фокусування здійснюється в горизонтальній площині, тому вертикальну розбіжність, яка впливає на профіль та положення дифрактометричного максимуму, обмежують при допомозі щілин Соллера (стопка тонких металевих пластин, розташованих на малій по висоті відстані одна від одної) та горизонтальними щілинами, які обмежують висоту пучка (рис.4.4.).

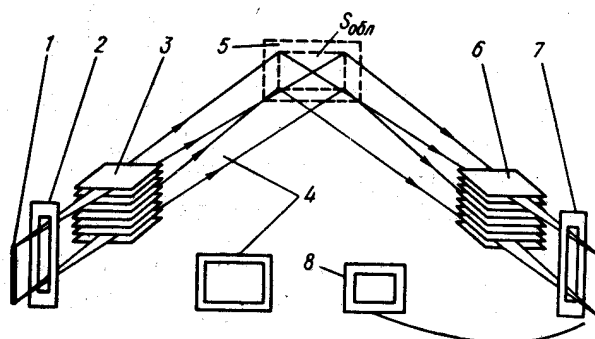


Рис. 4.4. – Хід променів в дифрактометрі при використанні щілин Соллера: 1-фокус трубки ; 2 - щілини, що обмежують горизонтальну розбіжність; 3, 6 - щілини Соллера; 4, 8 - щілини, що обмежують вертикальну

розбіжність (ставляться замість щілин Соллера); 5 - зразок ( $S_{\text{обл.}}$  - поверхня, що опромінюється)

Рентгенівська трубка є джерелом рентгенівських променів, які виникають в результаті гальмування прискорених електронів, що летять з катода, поверхнею анода.

Основним типом трубок, які застосовуються для структурного аналізу, є запаяні електронні трубки (рис. 4.5.), що представляють собою скляний балон, в який введені два електроди : катод - у вигляді дротової вольфрамової спіралі, що розжарюється, та анод - у вигляді масивної мідної трубки.

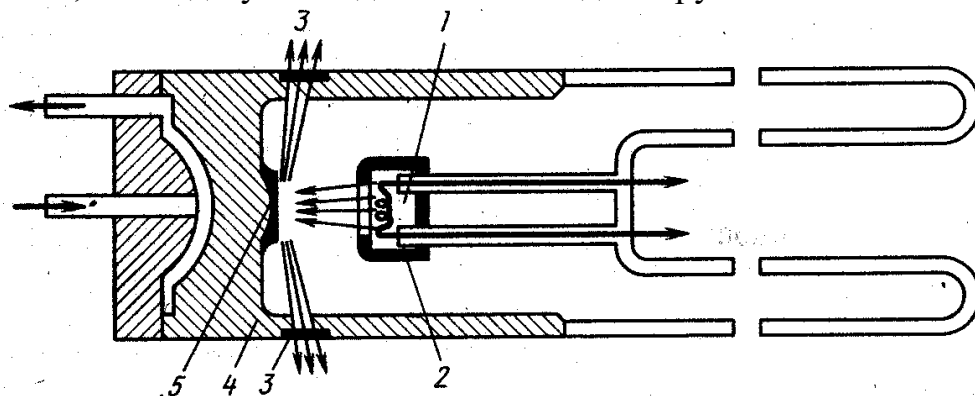


Рис. 4.5. – Схема рентгенівської трубки БСВ для структурного аналізу:  
1 - катод; 2 - фокусувальний ковпачок; 3 - вікна для випуску рентгенівського випромінювання; 4 - анод; 5 - захисний циліндр

Відносно м'які промені, які випускаються зазвичай трубками для структурного аналізу (довжина хвилі 0,1 нм і більше), сильно поглинаються склом. Тому для випуску рентгенівських променів в балони цих трубок впаяні спеціальні вікна (рис. 4.5.), які виготовлені зі сплаву гетан, що містить легкі елементи (берилій, літій, бор), або з металевого берилію.

Катод в електронних трубках представляє собою вольфрамову спіраль, яку часто вкривають шаром торію для підвищення емісійних характеристик. Спіраль розміщують в так званій фокусувальний ковпачок для звуження пучка електронів, які летять з катода на анод, та для зменшення фокусу трубки.

Анод представляє собою порожнистий масивний циліндр, виготовлений з матеріалу з високою теплопровідністю, найчастіше з міді. В торцеву стінку анода впресовують пластинку - антикатод (дзеркало аноду), яка гальмує електрони, що емітуються з катода. В трубках для структурного аналізу дзеркало аноду виготовляють з того металу, випромінювання якого використовують для отримання дифракційної картини при розв'язанні конкретних задач рентгеноструктурного аналізу. Найбільш розповсюджені трубки з анодами з кобальту, заліза, міді, молібдену. Перегрівання аноду за рахунок тепла, яке виділяється при зіткненні електронів об дзеркало аноду, може викликати порушення вакууму, інтенсивне розпилення та навіть



розплавлення дзеркала і самого аноду. Тому анод охолоджується проточною водою в трубках, які працюють безперервно та тривало.

### ***Порядок виконання роботи***

При допомозі викладача вивчити будову та принцип дії рентгенівської трубки та приладу ДРОН-3М. Ознайомитися з методикою приготування зразків і методикою одержання та розшифрування дифрактограм.

По виданій викладачем дифрактограмі провести фазовий аналіз:

- 1) визначити кути  $2\theta$  дифрактометричних максимумів, враховуючи кутові позначки самописця;
- 2) встановити відносні інтенсивності всіх піків за 100-бальною шкалою;
- 3) розрахувати міжплощинні відстані за формулою Вульфа-Брегга;
- 4) провести ідентифікацію фаз, використовуючи картотеку ASTM;
- 5) результати занести до таблиці:

Таблиця

| п/п | К<br>ут $2\theta$ | К<br>ут $\theta$ | $\lambda$<br>, нм | I<br>, % | d<br>розр, нм | d<br>табл, нм | I<br>табл, % | аза |
|-----|-------------------|------------------|-------------------|----------|---------------|---------------|--------------|-----|
|     | 2                 | 3                | 4                 | 5        | 6             | 7             | 8            |     |
|     |                   |                  |                   |          |               |               |              |     |
|     |                   |                  |                   |          |               |               |              |     |
|     |                   |                  |                   |          |               |               |              |     |

Проводячи аналіз необхідно мати на увазі, що точність отриманих результатів залежить від точності визначення кутів відбиття.

Скласти звіт по лабораторній роботі.

### ***Приклади дифрактограм***

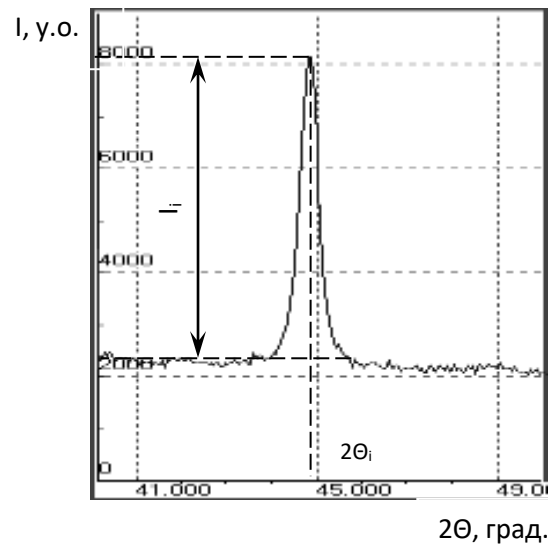
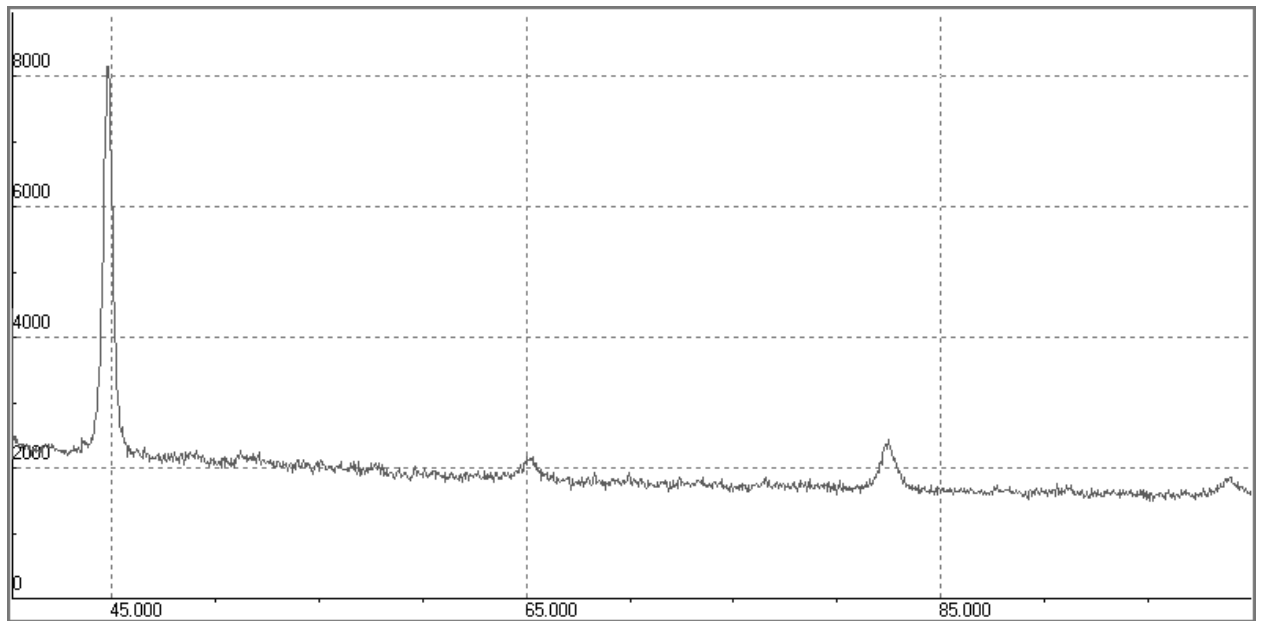


Рис. 4.6. – дифрактограми досліджуваного зразка.

***Питання для самоперевірки:***

1. Що називається фазовим аналізом і з якою метою він проводиться?
2. З яких основних вузлів складається дифрактометр рентгенівський?
3. Що таке дифракція рентгенівського випромінювання? За яких умов виникають дифрактометричні піки?
4. З якого матеріалу виготовляють катод і анод трубок для структурного аналізу?

***Література***

1. Рентгенографический и электронно-оптический анализ. Горелик С.С., Скаков Ю.А., Расторгуев Л.Н.: Учеб. Пособие для вузов.-3-е изд. доп. и перераб..-М.: МИСИС, 1994.-328с.

2. Вегман Е.Ф., Руфанов Ю.Г., Федорченко И.Н. Кристаллография, минералогия, петрография и рентгенография.-М.: Металлургия, 1991.- 210с.

3. Миркин Л.И. Справочник по рентгеноструктурному анализу поликристаллов/ под редакцией проф. Я.С. Уманского.-М.: ГИФМЛ, 1961.- 863с.

4. Пакет прикладных программ для визуализации, предварительной обработки и обслуживания архива рентгенограмм для выполнения сервисных функций. “Проведение качественного рентгенофазового анализа (идентификация рентгенограмм материалов неизвестного состава)”, Ленинград, 1991.

## ВИЗНАЧЕННЯ ВМІСТУ ЗАЛІЗА У ПИТНІЙ ВОДІ МЕТОДОМ АТОМНО-АБСОРБЦІЙНОЇ СПЕКТРОФОТОМЕТРІЇ

**Мета роботи:** ознайомитися з методом атомно-абсорбційної спектрофотометрії, будовою та принципом роботи атомно-абсорбційного спектрофотометра типу С-115М1 та визначити вміст заліза (Fe) у питній воді.

**Прилади та матеріали:** спектрофотометр атомно-абсорбційний С-115М1, ТО 2.851.034-04; лампа з порожнистим катодом ЛТ-2, ТУ 88-2698934-005-94; пропан-бутан побутовий в балоні, ГОСТ15860-84; повітря стиснене, ГОСТ 17433-80; піпетки місткістю 1, 10 см<sup>3</sup>, ГОСТ 29169-91; чаша випарювальна № 4, ГОСТ 9147-80Е; шафа сушильна з діапазоном регулювання температури від 0 до 100 °С, ТУ 16-531-409-72; фільтри знезолуванні «синя стрічка», діаметром 15 см, ТУ 6-09-1678-86; стакан хімічний місткістю 50, 100 см<sup>3</sup>, ГОСТ 19908-90; циліндри мірні 1-50, 1-100, ГОСТ 1770-74Е; колби мірні місткістю 25, 50, 100 см<sup>3</sup>, ГОСТ 1770-74; папір міліметровий; ексікатор, ГОСТ 25336-82Е; вода дистильована, ГОСТ 6709-72; державний стандартний зразок складу розчину іонів заліза з атестованим значенням масової концентрації іонів заліза 1,00 мг/см<sup>3</sup> (відносна сумарна похибка атестованого значення ДСЗУ при довірчій ймовірності 0,95 %); кислота азотна концентрована, ч.д.а., густина 1,39–1,40 г/см<sup>3</sup>, ГОСТ 4461-77 та розбавлена 1:1.

### Теоретичні відомості

Метод атомно-абсорбційного аналізу (ААА) призначений для визначення кількісного складу хімічних елементів у речовинах неорганічного походження. Метод оснований на явищі поглинання резонансного випромінювання з відповідною довжиною хвилі вільними атомами елемента, що утворюються в результаті розпилення розчину в повітряно-ацетиленовому полум'ї атомізатора спектрофотометра. Селективно поглинаючи світло на частоті резонансного переходу, атоми переходять з основного стану в збуджений, а інтенсивність пучка світла, який проходить на цій частоті, експоненціально зменшується за законом Бугера-Ламберта:

$$I = I_0 \exp(-K_v \cdot l), \quad (1)$$

- де  $I_0$  – інтенсивність пучка світла, який падає на поглинаючий шар;  
 $I$  – інтенсивність пучка світла, який поглинається шаром;  
 $K_v$  – коефіцієнт поглинання світла;  
 $l$  – товщина шару, який поглинає.

Сам процес поглинання резонансного випромінювання вільними атомами елемента, що визначається, відбувається за **законом Бугера-Ламберта-Бера:**

$$A = \lg I_0 / I = K_v \cdot l \cdot C, \quad (2)$$

де  $A$  – величина, що характеризує поглинання світла (оптична густина, абсорбція);

$C$  – концентрація елемента, що визначається, мг/л.

Кількісний аналіз речовини по спектрам поглинання оснований на функціональній залежності між концентрацією елемента в шарі, який поглинає, і одним з параметрів, що характеризують лінію поглинання. Залежність між світлопоглинанням і концентрацією елемента повинна бути близькою до лінійноюю. Для вимірювання величини атомного поглинання  $A$  необхідно дотримання двох умов Уолша:

1.  $\lambda_{A_{\max}} = \lambda_{E_{\max}}$ , тобто довжина хвилі, що відповідає максимальному поглинанню атомних парів  $\lambda_{A_{\max}}$ , повинна бути рівна довжині хвилі максимальної інтенсивності випромінювання джерела  $\lambda_{E_{\max}}$ ;

2.  $\delta_A > 2\delta_E$ , тобто напівширина лінії поглинання атомних парів  $\delta_A$  повинна бути вдвічі більшою за півширину лінії випромінювання джерела  $\delta_E$ .

**Джерелом** резонансного випромінювання служить газорозрядна лампа з порожнистим катодом (ЛПК). Кожному елементу, який визначається, відповідає своя лампа з порожнистим катодом. Лампа є нерозбірною скляною трубкою, заповненою інертним газом із кварцовим вихідним віконцем. Катод у вигляді полого циліндру виготовлений з чистого металу, концентрацію якого визначають. Анод – тонкий вольфрамовий стержень. Тиск у середині трубки – декілька мм рт. ст. На електроди подається напруга від 80 до 200 В у залежності від матеріалу катода та тиску газу. У трубці виникає тліючий розряд, який сконцентровується усередині катода. При цьому відбувається випаровування матеріалу катода та збудження його атомів до високого енергетичного рівня. Менш, ніж через  $10^{-7}$  с збуджені атоми повертаються до основного не збудженого стану, при цьому вони випромінюють світло відповідної довжини хвилі. Для ЛПК завжди виконується перша умова Уолша, оскільки катод виконаний з того ж самого елемента, який необхідно визначити в пробі. Конструкція ЛПК забезпечує виконання другої умови Уолша – випромінювальна емісійна лінія значно вужче лінії атомного поглинання даного елемента.

Роль полум'яного **атомізатора** зводиться до випаровування рідкої проби, розкладу молекул на вільні атоми та утворення в полум'ї горючої суміші шару, який поглинає. Температура полум'я досягає від 2000 до 3000 °С в залежності від виду горючої суміші: ацетилен – повітря, пропан-бутан – повітря, ацетилен – закис азоту. Полум'я є універсальним та стабільним джерелом отримання вільних атомів. У полум'ї відбувається випаровування розчинника, розчинені речовини перетворюються в дрібні тверді частки, які далі плавляться й

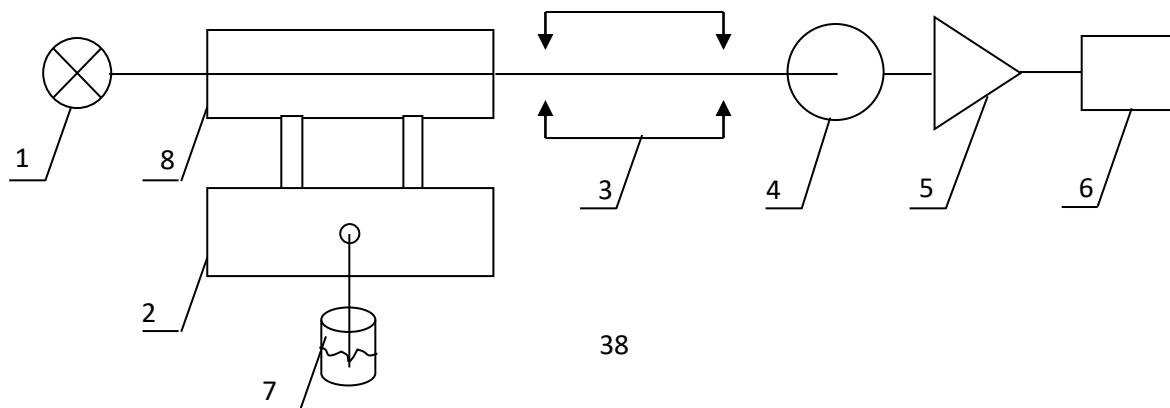
випаровуються. Атомна пара, що утворюється, містить суміш вільних атомів, іонів та молекул різних хімічних сполук.

Існують інші види атомізаторів. Наприклад, електротермічний атомізатор, де атомізація проби (рідкої або твердої) відбувається за рахунок нагріву проби електричним струмом в імпульсному розряді з найбільш високою температурою розкладу.

Для кількісного аналізу речовини використовують атомно-абсорбційний спектрофотометр типу С-115М1, що являє собою однопроменевий двоканальний прилад з полум'яним атомізатором, підсилювально-реєстраційним приладом, що перетворює вхідний сигнал, який поступає від фотоелектронного помножувача (ФЕП) таким чином, що на виході сигнал відповідає величині атомного поглинання, завдяки чому не потрібні додаткові розрахунки.



Джерело світла (1) випромінює лінійчатий спектр, який вміщує потрібну лінію елемента, що визначається (рис. 5.1). Рідка проба (7) в розпиленому вигляді поступає в полум'я атомізатора (2), де перетворюється в стан атомної пари (8), що поглинає світло відповідної довжини хвилі. Монохроматор (3) виділяє вузьку спектральну смугу (звичайно 0,2-2 нм) резонансної довжини хвилі, в якій знаходиться вимірювальна лінія досліджуваного елемента. Випромінювання резонансної довжини хвилі потрапляє на детектор (4), де світловий потік перетворюється в електричний сигнал, який підсилюється підсилювачем (5) та оброблюється пристроєм, який реєструє сигнал (6).



— Рис. 5.1. – Принципова схема атомно-абсорбційного спектрофотометра типу С-115М1

Прилад забезпечує вимірювання оптичної густини, мБ (режим «D»), коефіцієнту світлопоглинання, % (режим «1-T»), концентрації елемента, мг/л (режим «CA»).

### Приготування калібрувальних розчинів

Метод атомно-абсорбційного аналізу – відносний і тому потребує калібрування приладу, яке проводиться шляхом попереднього вимірювання у відповідному режимі декількох розчинів з відомою концентрацією елемента, що визначається. Калібрувальні розчини готують із державних стандартних зразків складу розчину іонів заліза з атестованим значенням масової концентрації іонів хімічного елементу 1,00 мг/см<sup>3</sup>. Ампулу розкривають, вміст її виливають у сухий стакан місткістю 50 см<sup>3</sup>, беруть піпеткою 1 см<sup>3</sup> розчину, переносять у мірну колбу місткістю 100 см<sup>3</sup> і доводять об'єм колби до мітки дистильованою водою. Приготовлений розчин містить 10 мг хімічного елементу в 1 дм<sup>3</sup> розчину. Калібрувальні розчини готують шляхом розбавлення цього розчину дистильованою водою, яка підкислена азотною кислотою до рН=2, в межах робочої області концентрацій елемента, що визначається. На основі даних про характеристичну концентрацію ( $C_{хар}$ ) можна оцінити робочу область концентрацій для елемента, що визначається, враховуючи, що її межа приблизно в 10, а верхня – в 100 разів більше  $C_{хар}$ .

$C_{хар}$  – концентрація елемента в розчині, яка відповідає в режимі «D» показанням оптичної густини в 4,4 мБ при вихідній концентрації елемента 1 мг/л. Для полум'яних методів атомізації  $C_{хар}$  різних хімічних елементів знаходиться в межах від 10<sup>-2</sup> до 20 мг/л ті визначається за формулою

$$C_{хар} = \frac{4,4C_{вих}(ммг/л)}{D(мБ)}. \quad (3)$$

Наприклад,  $C_{хар}$  заліза складає 0,09 мг/л. Згідно відповідному діапазону  $10C_{хар} - 100C_{хар}$  робоча область концентрацій для заліза буде складатися від 0,9 до 5 мг/л. Зручно приготувати калібрувальні розчини з масовою концентрацією в них 0,5; 1,0; 2,0; 4,0; 5,0 мг/л.

Відповідне значення масової концентрації елемента у пробі питної води,  $C_{гр}$ , мг/л, знаходять за допомогою градуувального графіку залежності оптичної густини ( $D$ , мБ) від концентрації елемента ( $C$ , мг/л) у калібрувальних розчинах ( $D=f(C)$ ). Масова концентрація елемента, що визначається, у калібрувальних розчинах повинна знаходитись в лінійному діапазоні фотометрування та бути близькою до концентрації елемента у вимірювальному розчині (відрізняється не більш, ніж на 50 %).

Чутливість методу аналізу визначається нахилом лінійної частини калібрувальної кривої (рис. 2), а також величиною  $C_{\text{хар}}$ . Чим менша  $C_{\text{хар}}$  і крутіший графік, тим чутливість вища.

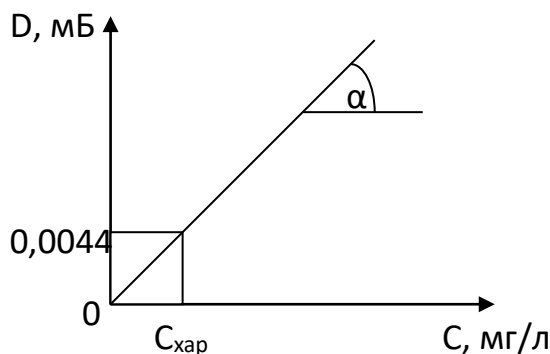


Рис. 5.2. – Калібрувальна крива для визначення чутливості методу аналізу

### Підготовка проби води, що аналізується

Вибір та консервування проб води питної з великих водоймищ та води технічної (оборотної, повторної) проводять згідно ДСТУ 18963-73, ДСТУ 4979-79, ДСТУ 2761-84. Після відбору проби воду слід пропустити через фільтр «синя стрічка». Пробу води можна аналізувати безпосередньо, якщо концентрація хімічних елементів перевищує 100 мкг/л. При визначенні елементів у великих концентраціях пробу води розводять таким чином, щоб концентрація елемента, що визначається, відповідала робочому діапазону концентрацій. При визначенні елементів низьких концентрацій пробу води попередньо упарюють досуха в сушильній шафі при  $T=70-90$  °С, для чого в випарювальну чашу наливають 200 мл води, що аналізують, підкислюють 2-3 краплями концентрованої азотної кислоти. Охолоджений сухий залишок змивають 1 мл  $\text{HNO}_3$ , розбавленої 1:1, додають 19 мл дистильованої води та переносять вміст чашки у стакан для вимірювання.

### Методика виконання вимірювань вмісту заліза на приладі С-115М1

1. З допомогою оператора ввімкнути спектрофотометр С-115М1 згідно інструкції по експлуатації приладу, включаючи пункт підпалу полум'я (пропан-бутан - повітря).
2. Монохроматор налагодити на необхідну довжину хвилі (для Fe – 248,3 нм).
3. Збалансувати фотометр.
4. Виміряти концентрацію Fe у режимі оптичної густини «D»:



4.1 . Провести калібровку приладу на дистильованій воді за калібрувальними розчинами, записати результати вимірювань оптичної густини ( $D$ , мБ) для кожної концентрації каліброваних розчинів.

4.2 . Провести замір оптичної густини у пробі води, що аналізується, записати результат вимірювань.

4.3 . Побудувати градуювальник графік залежності  $D=f(C)$  і по графіку визначити концентрацію Fe.

5. Вимірювання концентрації Fe у режимі абсорбції «СА»:

5.1. Провести калібровку приладу на калібрувальному розчині з максимальною концентрацією Fe.

5.2. Подати пробу води, що аналізується, зняти показання концентрації Fe в одиницях концентрації цього елемента у калібрувальному розчині.

### ***Порядок виконання роботи***

Лабораторна робота виконується бригадою з 3 - 4 студентів. З допомогою оператора студенти ознайомлюються з будовою та принципом роботи атомно-абсорбційного спектрофотометра С-115М, уточнюють задачі, які треба вирішувати при виконанні роботи. Кожна бригада отримує пробу питної води, проводить підготовку її до аналізу, готує градуювальні розчини, ознайомлюється з методикою вимірювання на приладі С-115М1, за допомогою оператора виконує замір градуювальних розчинів та проби питної води, що аналізується, будує градуювальну характеристику і за графіком визначає концентрацію заліза:

1. Ознайомитись з методом атомно-абсорбційної спектрофотометрії.
2. Ознайомитись з технікою безпеки при виконанні робіт на приладі типу С-115М1.
3. Ознайомитись з методикою вимірювання вмісту Fe, Na, K у кислотній (водній) витяжці з проби ґрунту.
4. Скласти протокол (таблиця) та зробити висновки по роботі.

Обробку отриманих результатів заносять до табл.

Таблиця

| П     | На    | П      | С  | хар, | облас | ть | вимір | юван | Показання<br>«D», мБ | Концентрація Fe у пробі<br>води, мг/л |
|-------|-------|--------|----|------|-------|----|-------|------|----------------------|---------------------------------------|
| лемен | хвилі | аналіт | ип | полу |       |    |       |      |                      |                                       |

|  |  |  |  |  | у<br>градуювальних<br>розчинах | у пробі<br>води | режим<br>«D» | режим<br>«CA» |
|--|--|--|--|--|--------------------------------|-----------------|--------------|---------------|
|  |  |  |  |  |                                |                 |              |               |
|  |  |  |  |  |                                |                 |              |               |
|  |  |  |  |  |                                |                 |              |               |

### Зміст звіту

1. Назва роботи.
2. Мета роботи.
3. Засоби вимірювальної техніки, допоміжне обладнання, реактиви та матеріали.
4. Загальні відомості про сутність атомно-абсорбційного спектрофотометричного методу аналізу.
5. Приготування калібрувальних розчинів.
6. Підготовка проби води, що аналізується.
7. Зведена таблиця результатів вимірювань на С-115М1 (табл.1).
8. Висновки.

### Запитання до самоперевірки

1. З якою метою проводиться атомно-абсорбційний аналіз?
2. На чому заснований метод атомно-абсорбційної спектрофотометрії?
3. За яким законом виконується поглинання резонансного випромінювання?
4. Пояснити умови Уолша.
5. Роль полум'яного атомізатора.
6. Принцип роботи С-115М1 та лампи з порожнистим катодом.
7. Як визначається чутливість методу аналізу?
8. Методика аналізу проби питної води на С-115М1.

### Література

1. Брицке М.Э. Атомно-абсорбционный анализ.-М.:Химия, 1982.-224 с.
2. Хавезов И., Цалев Д. Атомно-абсорбционный анализ. – Л.: Химия, 1983. –144 с.
3. Славин У. Атомно-абсорбционная спектроскопия.-Л.: 1971.-296 с.

4. Техническое описание и инструкция по эксплуатации С-115М1.–2.851.034-04 ТО.

5. Захаров Л.Н. Техника безопасности в химических лабораториях.–Л.: Химия, 1985.-184 с.

## **ВИЗНАЧЕННЯ ВМІСТУ ЗАЛІЗА У ГРУНТІ МЕТОДОМ АТОМНО-АБСОРБЦІЙНОЇ СПЕКТРОФОТОМЕТРІЇ**

**Мета роботи:** практично ознайомитись з методом атомно-абсорбційної спектрофотометрії, будовою та принципом роботи атомно-абсорбційного спектрофотометра типу С-115М1 та визначити вміст заліза (Fe) у ґрунті.

**Прилади та матеріали:** спектрофотометр атомно-абсорбційний С-115М1, ТО 2.851.034-04; лампа з порожнистим катодом ЛТ-2, ТУ 88-2698934-005-94; пропан-бутан побутовий в балоні, ГОСТ15860-84; ваги лабораторні 2-го класу точності з найбільшою межею зважування 200 г та 4-го класу точності з найбільшою межею зважування 500 г, ГОСТ 24104-80; піпетки місткістю 1, 5, 10, 25 см<sup>3</sup> виконання 4,6,7 1-го класу точності, ГОСТ 20292-74; фільтр знезолений, біла стрічка, діаметром 15 см або папір фільтруючий лабораторний марки ФОС, ГОСТ 12026-76; циліндри мірні місткістю 50, 100 см<sup>3</sup>, ГОСТ 1770-74; воронка із скла виконання 2 діаметром 110 мм, ГОСТ 25336-82; колби мірні 2-го класу точності з притертими пробками місткістю 50, 100, 250 та 1000 см<sup>3</sup>, ГОСТ 1770-74; колби конусні місткістю 250 см<sup>3</sup>, ГОСТ 25336-82; стакан хімічний місткістю 50, 100 см<sup>3</sup>, ГОСТ 25336-82; вода дистильована, ГОСТ 6709-72; кислота сірчана, ГОСТ 4204-77, ч.д.а.; сіль Мора, FeSO<sub>4</sub>(NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>·6H<sub>2</sub>O (залізо амоній сірчанокисле (II)), ГОСТ 4208-72, х.ч.

### **Теоретичні відомості**

Визначення вмісту суми двох- та трьохвалентного заліза (далі заліза), в пробі ґрунту проводять методом атомно-абсорбційної спектрофотометрії (ААС) на атомно-абсорбційному спектрофотометрі типу С-115М1 з полум'яним атомізатором з використанням горючої суміші пропан-бутан – повітря.

Відповідне значення масової концентрації заліза у пробі ґрунту, С<sub>гр</sub>, мг/л, знаходять за допомогою градувального графіку залежності оптичної густини (D, мБ) від концентрації елемента (С, мг/л) у калібрувальних розчинах (D=f(C)). Масова концентрація Fe у калібрувальних розчинах повинна знаходитись в лінійному діапазоні фотометрування та бути близькою до концентрації елемента у вимірювальному розчині (відрізняється не більш, ніж на 50 %).

### ***Підготовка проби ґрунту до аналізу***

Відбір та консервування проб ґрунту, а також приготування витяжок із ґрунту, які використовують для аналізу, проводять згідно ГОСТ 26423-85. Умови відбору проб та доставки їх до лабораторії повинні враховувати можливість окислення двохвалентного заліза в період від відбору проб до початку аналізу.

Проби ґрунту поступають до лабораторії в герметично закритих посудинах, наприклад, в металевих стаканах з кришками, які залиті парафіном або замазкою. Аналізи проводять не пізніше однієї доби після відбору проб для визначення суми двох- та трьохвалентного заліза. Зберігають проби в прохолодному приміщенні, при цьому повинно бути виключене попадання на них прямих сонячних променів. Пробу ґрунту доводять до повітряно-сухого стану, здрібнюють, пропускають через сито з отворами діаметром 1-2 мм, переносять пробу в пакет, перемішують на всю глибину пакета. З пакету ґрунт висипають на рівну поверхню шаром товщиною не більше 1 см. Точкові проби на аналіз відбирають не менш, чим з п'яťох місць кожного пакета. Маса об'єднаної проби для визначення залізу – 5 г.

#### ***Приготування кислотної витяжки із ґрунту:***

Пробу ґрунту масою ( $5,0 \pm 0,1$ ) г кладуть в конусні колби місткістю 250 см<sup>3</sup>, додають 50 см<sup>3</sup> сірчаної кислоти з молярною концентрацією  $c(1/2H_2SO_4)=0,1$  моль/дм<sup>3</sup>, перемішують на протязі 5 хвилин та фільтрують через подвійний фільтр "біла стрічка" в чисту суху колбу. Мутні фільтрати фільтрують наново.

#### ***Приготування допоміжних та калібрувальних розчинів для градування:***

##### ***Приготування розчину сірчаної кислоти з молярною концентрацією $c(1/2H_2SO_4)=0,1$ моль/дм<sup>3</sup>***

2,8 см<sup>3</sup> концентрованої сірчаної кислоти наливають в мірну колбу місткістю 1 дм<sup>3</sup>, яка заповнена наполовину дистильованою водою, доводять об'єм розчину до мітки і старанно перемішують. Допускається використання розчину сірчаної кислоти з молярною концентрацією від 0,09 до 0,11 моль/дм<sup>3</sup>.

##### ***Приготування розчину двохвалентного заліза з масовою концентрацією 0,1 мг/см<sup>3</sup>***

( $0,702 \pm 0,001$ ) г солі Мора кладуть в мірну колбу місткістю 1 дм<sup>3</sup>, розчинюють в розчині сірчаної кислоти з молярною концентрацією  $c(1/2H_2SO_4)=0,1$  моль/дм<sup>3</sup>, доводять об'єм розчину до мітки і старанно перемішують. Розчин готують в день проведення аналізу.

##### ***Приготування розчину двохвалентного заліза з масовою концентрацією 0,01 мг/см<sup>3</sup>***

( $10,0 \pm 0,1$ ) см<sup>3</sup> розчину двохвалентного заліза з масовою концентрацією 0,1 мг/см<sup>3</sup> розчинюють в розчині сірчаної кислоти з молярною концентрацією  $c(1/2H_2SO_4)=0,1$  моль/дм<sup>3</sup> в мірній колбі місткістю 100 см<sup>3</sup>, доводять об'єм розчину до мітки і старанно перемішують.

### **Приготування калібрувальних розчинів**

Згідно за табл. 1 в мірні колби місткістю 50 см<sup>3</sup> вводять відповідні об'єми розчину двохвалентного заліза з масовою концентрацією 0,01 мг/см<sup>3</sup>. Об'єми розчинів доводять до мітки розчином сірчаної кислоти з молярною концентрацією  $c(1/2H_2SO_4)=0,1$  моль/дм<sup>3</sup> і старанно перемішують.

Таблиця 1

**Умови приготування калібрувальних розчинів для визначення вмісту заліза в ґрунті**

| Характеристик<br>а<br>розчину  | Індекс калібрувального розчину |                      |                      |                      |                    |                    |                    |                         |                       |
|--|--------------------------------|----------------------|----------------------|----------------------|--------------------|--------------------|--------------------|-------------------------|-----------------------|
|  |                                |                      | +                    | +                    |                    | +                  |                    | +                       |                       |
| Об'єм розчину з масовою конц. заліза 0,01 мг/см <sup>3</sup> , см <sup>3</sup> |                                | ,5                   | ,5                   | ,5                   | ,5                 | ,5                 | ,0                 | ,0                      | 5                     |
| Масова конц. заліза в розчинах, мг/см <sup>3</sup>                             |                                | x<br>0 <sup>-4</sup> | x<br>0 <sup>-4</sup> | x<br>0 <sup>-4</sup> | x 10 <sup>-4</sup> | x 10 <sup>-4</sup> | x 10 <sup>-3</sup> | ,4x<br>10 <sup>-3</sup> | x<br>10 <sup>-3</sup> |
| мг/л   |                                | ,1                   | ,3                   | ,5                   | ,7                 | ,9                 | ,0                 | ,4                      | ,0                    |

### **Методика вимірювання вмісту заліза на приладі типу С-115М1**

1. За допомогою оператора налаштувати до роботи атомно-абсорбційний спектрофотометр типу С-115М1 згідно інструкції по експлуатації приладу, включаючи пункт підпалу полум'я.

2. Вимірювання концентрації заліза в режимі оптичної густини ("D", мБ) з лампою з порожнистим катодом на залізо:

– провести калібровку приладу при палаючому полум'ї з розпиллом дистильованої води, виміряти оптичну густину калібрувальних розчинів та кислотної витяжки з проби ґрунту. Записати результати вимірювань у табл. 1.

– побудувати градувальний графік залежності  $D=f(C)$  і по графіку визначити вміст заліза у кислотній витяжці з проби ґрунту;

– якщо концентрація заліза перевищує верхню межу концентрацій заліза в калібрувальних розчинах, треба пробу розбавляти;

– якщо графік залежності  $D=f(C)$  в межах концентрацій, які нас цікавлять, достатньо прямолінійний, то це є допуском до роботи в режимі "СА".

3. Вимірювання концентрації заліза в режимі абсорбції "СА":

- провести калібровку приладу на калібрувальному розчині з максимальною концентрацією заліза, яка повинна бути точною;
- у полум'я атомізатора подати кислотну витяжку з ґрунту, зняти показання концентрації заліза в одиницях концентрацій його в калібрувальних розчинах;
- порівняти результати вимірювань двох режимів.

### **Порядок виконання роботи**

Лабораторна робота виконується бригадою з 3-4 студентів. За допомогою оператора студенти ознайомлюються з технікою безпеки, сутністю методу ААС, вивчають будову та принцип роботи атомно-абсорбційного спектрофотометра типу С-115М1, уточнюють задачі, які треба вирішувати при виконанні роботи.

Кожна бригада отримує пробу ґрунту, проводить підготовку її до аналізу, готує калібрувальні розчини, ознайомлюється з методикою вимірювання на приладі типу С-115М1, за допомогою оператора виконує замір оптичної густини калібрувальних розчинів та витяжки із ґрунту, що аналізується, будує градувальний графік і по графіку визначає концентрацію заліза.

Таблиця 2

Зведена таблиця результатів вимірювань

| Елемент | Довжина хвилі аналітичної лінії, нм | Тип полум'я | Характеристична концентрація, Схар., мг/л. | Робоча область вимірювання, мг/л. | Показання "D" в калібрувальних розчинах та пробі ґрунту, мБ | Концентрація заліза у кислотній витяжці з проби ґрунту |                  |
|---------|-------------------------------------|-------------|--|-----------------------------------|---|--|------------------|
|         |                                     |             |  |                                   |   | Режим "D", мг/л (мг/кг)                                | Режим "CA", мг/л |
|         |                                     |             |  |                                   |   |  |                  |
|         |                                     |             |  |                                   |   |  |                  |
|         |                                     |             |  |                                   |   |  |                  |
|         |                                     |             |  |                                   |   |  |                  |
|         |                                     |             |  |                                   |   |  |                  |

### Зміст звіту

1. Назва роботи.
2. Мета роботи.
3. Засоби вимірювальної техніки, допоміжне обладнання, реактиви та матеріали.
4. Загальні відомості про сутність атомно-абсорбційного спектрофотометричного методу аналізу.

5. Принципова схема атомно-абсорбційного спектрофотометра типу С-115М1, будова та принцип його роботи.
6. Приготування калібрувальних розчинів.
7. Методика підготовки проби ґрунту до аналізу, приготування калібрувальних розчинів та кислотної витяжки із проби ґрунту.
8. Зведена таблиця результатів вимірювань на С-115М1 (табл.1). Концентрацію заліза перевести у мг/кг.
9. Висновки.

#### *Запитання до самоперевірки:*

1. З якою метою проводиться атомно-абсорбційний аналіз ґрунту?
2. На чому заснований метод атомно-абсорбційної спектрофотометрії?
3. Підготовка проби ґрунту до аналізу.
4. Приготування кислотної витяжки з ґрунту.
5. Як готуються калібрувальні розчини до аналізу?

#### *Література*

- 1 ГОСТ 8.010-90. Методики выполнения измерений.
- 2 ГОСТ 26427-85. Почвы. Метод определения натрия и калия в водной вытяжке.
- 3 ГОСТ 27395-87. Почвы. Метод определения подвижных соединений двух- и трехвалентного железа по Верегинной-Аринушкиной.
- 4 Хавезов И., Цалев Д. Атомно-абсорбционный анализ. - Л.:Химия, 1983.-144 с.
- 5 Лурье Ю.Ю. Аналитическая химия. - М.:Химия, 1989.- 448 с.
- 6 Основные правила безопасной работы в химических лабораториях. - М.:Химия, 1979.
- 7 Техническое описание и инструкция по эксплуатации С-115М1. 2.851.034-04 ТО.
- 8 Набиванець Б.Й., Сухан В.В., Калабіна Л.В. Аналітична хімія природного середовища.- К.:Либідь, 1996.-304 с.