

Учреждение образования
«БЕЛОРУССКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ
ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ»

Кафедра технологии стекла и керамики

**ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ
МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ
НЕОРГАНИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ
И МАТЕРИАЛОВ**

**Программа, методические указания и контрольные задания
для студентов специальности 1-48 01 01 «Химическая технология
неорганических веществ, материалов и изделий»
заочной формы обучения**

Минск 2011

УДК 543.4(075.8)
ББК 24.46я75
Ф50

Рассмотрены и рекомендованы к изданию редакционно-издательским советом университета

Составитель
Л. Ф. Папко

Рецензент
кандидат технических наук, доцент кафедры
химической технологии вяжущих материалов
С. В. Плышевский

По тематическому плану изданий учебно-методической литературы университета на 2011 год. Поз. 132.

Для студентов специальности 1-48 01 01 «Химическая технология неорганических веществ, материалов и изделий» заочной формы обучения.

© УО «Белорусский государственный
технологический университет», 2011

ВВЕДЕНИЕ

Целью дисциплины «Физико-химические методы исследования неорганических веществ и материалов» является формирование у студентов знаний и навыков в области исследования структуры и свойств материалов, необходимых инженеру-химику-технологу для управления технологическими процессами, контроля качества сырьевых материалов и производимой продукции и решения исследовательских задач, связанных с разработкой и внедрением в производство новых материалов и технологий.

В результате изучения данного курса студенты должны овладеть теоретическими основами физико-химических методов и приобрести практические навыки их применения для решения производственных задач.

Задачами курса являются:

- изучение методов исследования химического и фазового состава, структуры и свойств неорганических материалов и веществ;
- изучение технических и аналитических возможностей методов;
- изучение методов обработки данных.

Знания, полученные в результате изучения дисциплины «Физико-химические методы исследования неорганических веществ и материалов», обеспечат умение выбирать оптимальные методы исследования, необходимые для решения конкретных производственных и исследовательских задач; позволят правильно ставить задачи специалистам, владеющим выбранными методами исследования.

Изучение дисциплины «Физико-химические методы исследования неорганических веществ и материалов» предусмотрено в восьмом семестре. В соответствии с учебным планом студент обязан:

- 1) выполнить контрольную работу;
- 2) выполнить лабораторные работы в объеме 4 ч в период лабораторно-экзаменационной сессии;
- 3) сдать зачет по программе дисциплины.

Лабораторные занятия предусматривают освоение методов дифференциально-термического, термогравиметрического и рентгенофазового анализа, приобретение навыков обработки результатов анализа, определения температур термических эффектов при фазовых превращениях, а также фазового состава сырьевых материалов и смесей, продуктов неорганического синтеза.

1. ПРОГРАММА ДИСЦИПЛИНЫ

Введение

Физико-химические методы анализа, их классификация. Применение физико-химических методов анализа в химической технологии неорганических веществ и материалов.

Раздел 1. Термические методы

1.1. Дифференциально-термический анализ

Физические основы и аналитические возможности метода. Подготовка образцов и проведение термического анализа (ТА). Физические основы дифференциально-термического анализа (ДТА). Аппаратура для ДТА и техника его проведения. Эталонные вещества. Факторы, влияющие на результаты ДТА. Определение характеристик термических эффектов и их идентификация. Определение энергии активации процессов по данным ДТА.

1.2. Термогравиметрический анализ

Методы статической, динамической, изобарной термогравиметрии. Физические основы и аналитические характеристики методов. Схемы установок (приборов) для термогравиметрического анализа (ТГ). Дериватографы. Дифференциально-термогравиметрический анализ (ДТГ). Определение энергии активации и кинетики процесса разложения веществ по данным термогравиметрического анализа.

Дифференциальная сканирующая калориметрия (ДСК), физические основы метода. Исследование фазовых превращений при нагревании неорганических материалов с помощью ДТА, ДСК, ТГ и ДТГ.

1.3. Дилатометрический анализ

Физические основы и аналитические характеристики метода. Условия анализа при изучении фазовых переходов и формировании структуры материалов, приготовление образцов для измерения. Интерпретация результатов исследований. Приборы для термомеханического анализа (дилатометры).

Раздел 2. Дифракционные методы

2.1. Рентгенографический анализ

Физические основы метода, характеристики рентгеновского излучения, уравнение Вульфа – Брегга, метод Лауэ и метод Дебая – Шерера. Метод вращения монокристалла и поликристаллического

образца, схемы съемки рентгенограмм и способы регистрации излучения, рентгентехника.

Качественный и количественный рентгенофазовый анализ. Выбор условий анализа, подготовка проб, проведение анализа, идентификация рентгенограмм. Определение типа решетки, размеров элементарной ячейки кристаллов. Определение размеров частиц и блоков в мозаичной структуре кристаллов, а также степени микронапряжений кристаллической решетки.

Высокотемпературный рентгенофазовый анализ.

2.2. Электронографический анализ

Физические основы и аналитические характеристики метода. Характеристики электронного излучения, методы электронографической съемки «на просвет» и «на отражение».

Подготовка проб при исследовании кристаллической структуры и фазового состава материалов, определении межплоскостных расстояний и периодов решетки, текстуры и ориентировки кристаллов, интерпретация результатов анализа.

Раздел 3. Спектроскопические методы

Взаимодействие электромагнитного излучения с веществом. Основные принципы и понятия спектральных методов исследования. Классификация спектральных методов исследования. Основы теории атомных спектров. Характеристики спектральных линий.

Получение и регистрация оптических спектров атомной эмиссии и абсорбции. Методы полуколичественного и точного количественного атомного спектрального анализа. Аналитические характеристики методов атомной спектроскопии оптического диапазона.

Исследование элементного состава вещества рентгеноспектральным методом – физические основы метода и его аналитические характеристики, подготовка проб, методы качественного и количественного рентгеноспектрального анализа.

Спектроскопия поглощения видимого и ультрафиолетового диапазона – физические основы и аналитические характеристики метода, подготовка проб, качественная интерпретация спектров, закон Бугера – Ламберта – Бера, использование спектров поглощения для определения количественного состава вещества.

Инфракрасная спектроскопия – физические основы метода и его аналитические возможности, колебательные спектры молекул (деформационные и валентные колебания), зависимость положения и интенсивности спектральных полос поглощения характеристических групп от их состава, интерпретация спектров, Фурье-ИК-спектроскопия.

Раздел 4. Оптический и электронно-микроскопический методы

4.1. Оптический микроанализ

Назначение и технические возможности оптических методов анализа. Оптические и металлографические микроскопы. Способы подготовки образцов (препаратов) при исследовании полидисперсных и полиминеральных зернистых материалов, твердых тел. Методы исследования материалов (препаратов) в проходящем и отраженном свете. Исследование микроструктуры образцов при высоких (до 2000°С) и низких (до –185°С) температурах.

4.2. Электронно-микроскопический анализ

Назначение и технические возможности электронно-микроскопических методов анализа. Схемы электронных микроскопов. Прямые и косвенные методы исследования материалов (препаратов). Приготовление реплик и исследование препаратов. Сканирующая электронная микроскопия.

Раздел 5. Методы исследования дисперсности веществ и сырьевых материалов

Назначение и технические возможности методов исследования удельной поверхности и гранулометрического состава веществ и материалов. Седиментационный и адсорбционный методы исследования. Приборы для определения удельной поверхности и гранулометрического состава порошков. Подготовка проб и проведение анализа. Обработка результатов эксперимента.

2. ВОПРОСЫ И ЗАДАНИЯ К КОНТРОЛЬНОЙ РАБОТЕ

1. Общая характеристика физико-химических методов анализа.
2. Классификация физико-химических методов анализа.
3. Применение физико-химических методов анализа для изучения объектов в технологии неорганических веществ, материалов и изделий.
4. Термические методы анализа, их общая характеристика.
5. Подготовка образцов и проведение термического анализа (ТА).
6. Дифференциально-термический анализ. Физические основы метода.
7. Определение характеристик термических эффектов на термограммах. Нулевая и базисная линии.
8. Методика проведения дифференциально-термического анализа. Идентификация термических эффектов на термограммах.
9. Современные методы исследования фазовых превращений в образцах при нагревании, их аналитические возможности.
10. Методы термогравиметрии. Физические основы и аналитические характеристики методов термогравиметрии.
11. Схемы установок для термогравиметрического анализа.
12. Определение энергии активации процесса разложения веществ по данным термогравиметрического анализа.
13. Определение энергии активации процесса разложения веществ по данным дифференциально-термического анализа.
14. Дериватографический метод анализа, его сущность и аналитические возможности.
15. Исследование фазовых превращений в неорганических материалах при нагревании с помощью дериватографического метода анализа.
16. Дифференциальная сканирующая калориметрия, физические основы метода.
17. Аналитические возможности дифференциальной сканирующей калориметрии и используемые для проведения анализа приборы.
18. Дилатометрический (термомеханический) анализ, его физические основы. Приборы для термомеханического анализа (дилатометры).
19. Изучение фазовых переходов в образцах при нагревании с помощью метода дилатометрии, приготовление образцов для анализа.
20. Рентгенографические методы анализа, их общая характеристика и аналитические возможности.
21. Физические основы рентгенографического метода анализа.

22. Отражение рентгеновских лучей от атомных плоскостей кристалла, уравнение Вульфа – Брегга.
23. Рентгенографический метод. Характеристики рентгеновского излучения, схема рентгеновской трубки.
24. Методика проведения рентгенофазового анализа. Схема дифрактометра. Подготовка образцов.
25. Качественный рентгенофазовый анализ. Обработка и расшифровка рентгенограмм.
26. Количественный рентгенофазовый анализ.
27. Идентификация фазового состава неорганических веществ и материалов.
28. Высокотемпературная рентгенография, особенности метода.
29. Рентгеноструктурный анализ. Основы анализа, его аналитические возможности.
30. Применение рентгенографических методов для анализа неорганических веществ и материалов.
31. Классификация спектроскопических методов исследования.
32. Взаимодействие электромагнитного излучения с веществом.
33. Схема энергетических уровней молекулы в основном и возбужденном состоянии.
34. Эмиссионная и абсорбционная спектроскопия.
35. Спектроскопия поглощения видимого и УФ-диапазона, физические основы метода.
36. Количественная абсорбционная спектрофотометрия, закон Бугера – Ламберта – Бера.
37. Атомно-абсорбционный спектральный анализ, физические основы метода.
38. Применение атомно-абсорбционной спектроскопии.
39. Определение элементного состава веществ и материалов атомно-абсорбционным методом.
40. Получение и регистрация оптических спектров атомной эмиссии и абсорбции.
41. Использование атомно-абсорбционной спектроскопии для анализа неорганических веществ и материалов.
42. Основы методов рентгеновской спектроскопии.
43. Рентгенофлуоресцентный анализ. Физические основы метода.
44. Применение рентгеноспектрального анализа.
45. Определение элементного состава веществ и материалов рентгеноспектральным методом.
46. Качественный рентгеноспектральный анализ.
47. Количественный рентгеноспектральный анализ.
48. ИК-спектроскопия. Физические основы метода.
49. ИК-спектроскопия. Типы колебаний молекул.

50. Колебательные спектры молекул.
51. Использование ИК-спектроскопии для анализа веществ и материалов.
52. Проведение анализа методом ИК-спектроскопии. Подготовка проб, используемые приборы.
53. Применение метода ИК-спектроскопии.
54. ИК-спектры силикатов и их интерпретация.
55. Качественный и количественный анализ неорганических веществ и материалов по данным ИК-спектроскопии.
56. Фурье-ИК-спектроскопия, аналитические возможности метода.
57. Способы подготовки образцов при проведении анализа с помощью оптического микроскопа и методы исследования их в проходящем и отраженном свете.
58. Оптическая микроскопия, ее назначение.
59. Технические возможности оптической микроскопии. Оптические и металлографические микроскопы.
60. Электронно-микроскопические методы анализа, их назначение и технические возможности.
61. Основы электронной просвечивающей микроскопии.
62. Электронные микроскопы просвечивающего типа, принцип их работы.
63. Подготовка образцов для проведения электронно-микроскопического исследования.
64. Физические основы сканирующей (растровой) электронной микроскопии.
65. Сканирующая электронная микроскопия. Физические принципы взаимодействия электронного луча с образцом.
66. Принцип работы сканирующего микроскопа.
67. Электронно-зондовый рентгеноспектральный микроанализ.
68. Методы исследования дисперсности веществ и сырьевых материалов.
69. Характеристики зернового состава материалов.
70. Ситовой анализ зернового состава материалов. Типы применяемых сит. Системы сит.
71. Лазерный дисперсионный анализ материалов.
72. Адсорбционный метод анализа зернового состава материалов.
73. Приборы для определения удельной поверхности и гранулометрического состава порошков. Подготовка проб и проведение анализа.
74. Обработка и описание кривых термического анализа (8 вариантов практического задания, представленных в приложении 1).
75. Качественный рентгенофазовый анализ (12 вариантов практического задания, представленных в приложении 2).

Варианты заданий к контрольной работе с указанием номеров вопросов даны в табл. 1.

Таблица 1

Варианты заданий к контрольной работе

Вариант	Номера вопросов	Вариант	Номера вопросов	Вариант	Номера вопросов
1	4, 31, 75(1)	16	19, 46, 75(9)	31	8, 55, 75(12)
2	5, 32, 75(2)	17	1, 25, 74(1)	32	9, 56, 75(11)
3	6, 33, 75(3)	18	2, 20, 74(2)	33	16, 57, 75(9)
4	7, 34, 75(4)	19	3, 27, 74(3)	34	17, 58, 75(10)
5	8, 35, 75(5)	20	20, 47, 74(4)	35	59, 70, 75(8)
6	9, 36, 75(6)	21	21, 48, 74(5)	36	60, 71, 75(7)
7	10, 37, 75(7)	22	22, 66, 74(6)	37	61, 72, 75(6)
8	11, 38, 75(8)	23	23, 60, 74(7)	38	20, 66, 75(1)
9	12, 39, 75(9)	24	2, 24, 74(8)	39	27, 67, 74(3)
10	13, 40, 75(10)	25	25, 49, 74(2)	40	25, 68, 74(4)
11	14, 41, 75(11)	26	26, 50, 74(4)	41	21, 69, 74(5)
12	15, 42, 75(12)	27	27, 51, 74(1)	42	62, 73, 75(5)
13	16, 43, 75(3)	28	28, 52, 74(3)	43	15, 63, 75(4)
14	17, 44, 75(4)	29	29, 53, 74(5)	44	6, 64, 75(3)
15	18, 45, 75(10)	30	30, 54, 74(7)	45	14, 65, 75(2)

Примечание. Номер практического задания (74, 75) включает ссылку на иллюстративный материал, приведенный в приложениях 1 и 2.

3. РЕКОМЕНДАЦИИ ПО ВЫПОЛНЕНИЮ КОНТРОЛЬНОЙ РАБОТЫ

3.1. Общие указания

Контрольное задание включает два теоретических вопроса, которые охватывают основные разделы программы дисциплины, и одно практическое задание. Контрольное задание выдается студентам преподавателем в период установочной сессии из числа заданий, приведенных в табл. 1 разд. 2 «Вопросы и задания к контрольной работе».

Выполняемая работа должна иметь поле для замечаний рецензента и в обязательном порядке выполняться до начала экзаменационной сессии.

Изложение материала в ряде случаев требует иллюстрации. Чертежи и рисунки, иллюстрирующие принципы работы приборов, физические основы анализа, следует выполнять с помощью компьютера или от руки карандашом графически аккуратно, нумеровать и сопровождать поясняющими надписями. Не допускается приведение иллюстративного материала в виде наклеенных ксерокопий, кроме выполнения практического задания (третий вопрос).

В связи с тем что для выполнения контрольного задания необходимо использовать, как правило, несколько литературных источников, указываются учебники и учебные пособия, в которых рассматриваемые вопросы дисциплины изложены в необходимом объеме. В ряде случаев рекомендуемое учебное пособие определяется специализацией, по которой обучаются студенты. В качестве источника информации могут быть использованы ресурсы Интернета (например, для получения информации о наиболее современных приборах для проведения различных видов физико-химического анализа веществ и материалов).

Общая характеристика методов исследования приведена в учебниках [1, 4].

Термические (термографические) методы анализа основаны на изучении характера изменений физико-химических свойств веществ при изменении температуры.

Принцип термографии заключается в фиксации тепловых эффектов, проявляющихся в увеличении или понижении температуры исследуемой системы. Виды термических методов анализа представлены в табл. 2.

Характеристика термических методов анализа

Вид анализа	Физический параметр, изменяющийся в зависимости от температуры	Используемый прибор
Дифференциально-термический (ДТА)	Разность температур между образцом и эталоном	Аппараты для ДТА (дериватографы)
Термогравиметрический (ТГ)	Масса	Термовесы
Дифференциально-термогравиметрический (ДТГ)	Первая производная от изменения массы	Дифференциальные термовесы (дериватографы)
Дифференциальная сканирующая калориметрия (ДСК)	Теплота, подводимая к образцу	Дифференциальный калориметр
Дилатометрический	Линейные размеры образцов	Дилатометр
Высокотемпературная рентгенография	Межплоскостные расстояния	Рентгеновский дифрактометр с камерой нагрева

Для изучения вопросов, связанных с термическим анализом (№ 4–19), рекомендуется использовать источники [3, 5, 6, 8, 9, 11]. Данные источники содержат сведения о порядке проведения термического анализа вяжущих веществ [3], стекол [8], керамических материалов [9], а также сырьевых материалов и продуктов неорганического синтеза [11].

Дифракционные методы анализа основаны на рассеянии излучения или потока частиц без изменения их энергии, т. е. на упругом рассеянии. Применяются следующие дифракционные методы: рентгенография, электронография и нейтронография.

В технологии неорганических веществ и материалов широко используется рентгенография – совокупность методов исследования, в которых используются рентгеновские лучи. В частности, рентгенофазовый анализ используется главным образом для определения состава кристаллических фаз, присутствующих в природных и синтезируемых материалах (керамике, ситаллах, вяжущих материалах, сырьевых материалах и продуктах неорганического синтеза).

Для изучения вопросов, связанных с рентгенографическим анализом (№ 20–30), рекомендуется использовать источники [2, 3, 5, 7–11]. Данные источники содержат сведения о порядке проведения рентгенофазового анализа, качественном и количественном анализе вяжущих веществ [3], ситаллов [8], керамических материалов [9], сырьевых материалов и продуктов неорганического синтеза [11].

Основы рентгеноструктурного анализа и его практическое применение могут быть изучены по учебному пособию [2].

Спектроскопические методы анализа основаны на использовании различных явлений и эффектов, возникающих при взаимодействии вещества и электромагнитного излучения. В спектроскопических методах

анализа под электромагнитным спектром понимают функцию распределения фотонов по энергиям – зависимость между энергией кванта и числом квантов, обладающих этой энергией.

В табл. 3 представлены данные по диапазонам частот электромагнитного излучения (длин волн) и соответствующим им методам. Для исследования неорганических веществ и материалов наибольшее применение получили методы оптической и инфракрасной спектроскопии, а также рентгеноспектральный метод.

Таблица 3

Классификация спектроскопических методов

Область энергий электромагнитного излучения, соответствующий метод	Длина волны	Процесс
Радиочастотная (ЯГР, ЭПР)	10–0,1 м	Изменение спинов ядер и электронов
Микроволновая	10 см – 1 мм	Изменение вращательных состояний
Оптическая: ультрафиолетовая;	400–200 нм	Изменение состояний валентных электронов.
видимая;	750–400 нм	
инфракрасная (ИК, КР)	1 мм – 1 мкм (частота 10–13 000 см ⁻¹)	Изменение колебательных состояний
Рентгеновская	10–0,1 пм	Изменение состояний внутренних электронов

Для изучения основ спектроскопических методов анализа, их аналитических возможностей (вопросы № 31–56) рекомендуются учебники [1, 4]. Основы ИК-спектроскопии силикатных материалов изложены в пособиях [5, 6, 8]. ИК-спектроскопия широко применяется для идентификации веществ в технологии неорганических веществ и материалов [11].

Оптическая микроскопия применяется для исследования таких процессов, как кристаллизация, диффузия, для идентификации минералов, определения формы и размера кристаллов и т. д. [3].

Электронно-микроскопический анализ применяется для изучения особенностей микроструктуры и фазового состава веществ и материалов. Основы электронной микроскопии изложены в пособиях [3, 5, 8].

Методы исследования дисперсности веществ и сырьевых материалов включают ситовой и седиментационный анализ, с помощью которых определяется гранулометрический состав порошкообразных материалов [9]. Современным методом является лазерный дисперсионный анализ. Определение удельной поверхности порошков основывается на оценке их воздухопроницаемости или адсорбционной способности по отношению к различным газам.

3.2. Рекомендации по выполнению практических заданий

Обработка и описание кривых термического анализа. Иллюстративный материал, необходимый для выполнения практического задания, приведен в приложении 1. Перед выполнением практического задания необходимо изучить основы термического анализа по любому из указанных источников [3, 5, 6, 8, 9, 11].

В приложении 1 приведены термоаналитические кривые, которые записаны на дериватографах типа ОД-103 и Q-1500 с использованием в качестве образца сравнения прокаленного оксида алюминия. Скорость нагрева составляла 5–10 град/мин; навеска образца – 1 г.

Дериватографический метод анализа позволяет проводить одновременное определение изменений энтальпии и массы вещества в процессе изменения температуры в одинаковых условиях. Одновременно идет запись кривых дифференциально-термического (ДТА), термогравиметрического (ТГ) и дифференциально-термогравиметрического анализа (ДТГ), которые дают полную характеристику процессов, протекающих в исследуемом веществе или материале.

Анализ дериватограмм включает описание фазовых превращений, происходящих в исследуемом веществе или материале. Он проводится в следующей последовательности.

Отмечается наличие тепловых эффектов поглощения (эндотермические процессы) или выделения (экзотермические процессы) теплоты. С помощью температурной кривой (Т) на кривой ДТА определяют температуры начала и максимумов эндо- или экзоэффектов. Для этого опускают перпендикуляр из точки начала или максимума теплоэффекта на температурную кривую (Т), а отсюда – на шкалу температур. Показатели температур указываются на термограмме (рис. 1).

Затем проводится анализ установленных теплоэффектов. Исходя из природы материала или вещества определяется вид процессов, протекающих при их нагреве. К эндотермическим относятся: процессы испарения воды, дегидратации, декарбонизации, плавления, разложения химических соединений на более простые продукты и т. д. К экзотермическим относятся: процессы окисления, кристаллизации, твердофазовые реакции, монотропные полиморфные превращения.

Процессы, связанные с изменениями массы исследуемого вещества при его нагревании (дегидратация, декарбонизация, окисление и др.), фиксируются на кривой термогравиметрического анализа (ТГ). По шкале потерь массы определяется процент потерь массы образца относительно первоначальной массы навески, которая составляет 1 г. С помощью

кривой дифференциально-термогравиметрического анализа (ДТГ) разграничиваются процессы, идущие в близких температурных интервалах.

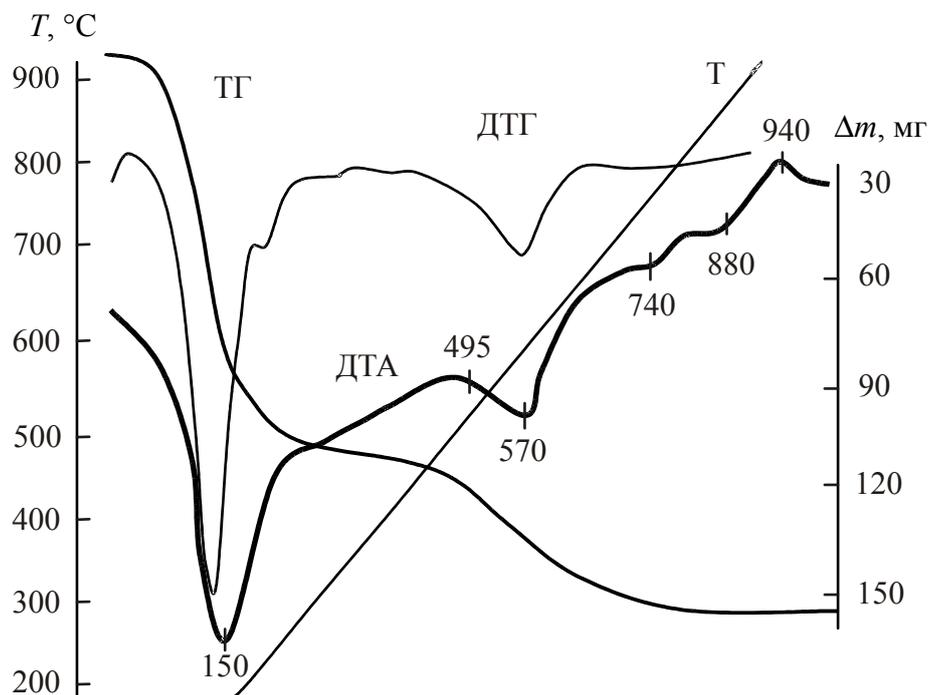


Рис. 1. Дериватограмма глины

В качестве примера рассмотрим дериватограмму глины, представленную на рис. 1.

Кривая ДТА характеризуется наличием трех эндотермических эффектов при температурах 150, 570 и 740°C, при этом процессы протекают с потерей массы образца.

Эндоэффект с минимумом при 150°C обусловлен удалением физической влаги, что сопровождается потерей массы 9,8%.

Эндоэффект с минимумом при 570°C обусловлен процессом дегидратации глинистого минерала – каолинита, монтмориллонита или илита (потери массы ≈ 5,5%).

Эндоэффект при температуре 740°C – разложение карбонатов с потерей массы <0,5%.

Экзотермический эффект с максимумом при температуре 940°C связан с кристаллизацией (кристаллизуется небольшое количество γ -Al₂O₃ или муллита).

Данные по температурам фазовых превращений используются при разработке технологических режимов обжига изделий. Показатели потерь массы позволяют судить об усадке изделий в процессе обжига.

Качественный рентгенофазовый анализ. Рентгенограммы неорганических веществ и материалов приведены в приложении 2. Перед выполнением практического задания необходимо изучить основы

рентгенофазового анализа с использованием любого из указанных источников [2, 3, 5, 7–11].

Рентгенограммы сняты на дифрактометре D8 Advance фирмы «Bruker» (Германия).

Записывается рентгенограмма в координатах $I - 2\theta$, где I – интенсивность дифракционных максимумов; θ – угол падения или отражения рентгеновского луча на атомную плоскость, град.

Отраженные лучи распространяются в единой фазе (интенсивность возрастает), если соблюдается уравнение Вульфа – Брегга:

$$n\lambda = 2d_i \sin\theta_i,$$

где n – порядок отражения; λ – длина волны рентгеновского луча, Å (нм); d_i – расстояние между атомными плоскостями кристалла, Å (нм); θ_i – угол падения рентгеновского луча, град. При изменении угла скольжения, когда уравнение Вульфа – Брегга не соблюдается, отраженные лучи распространяются в разных фазах и гасят друг друга.

Из данного уравнения определяют межплоскостное расстояние d_i , Å:

$$d_i = n\lambda / 2\sin\theta_i.$$

При рентгеновском излучении с использованием медного анода $\lambda = 1,54$ Å, тогда $d_i = 0,77 / \sin\theta_i$. Порядок отражения $n = 1$.

При расшифровке рентгенограмм определяют углы отражения θ_i (нельзя забывать, что на шкале приведены значения $2\theta_i$), которые соответствуют дифракционным максимумам на рентгенограмме. Затем по формуле $d_i = 0,77 / \sin\theta_i$ рассчитывают d_i и определяют относительные интенсивности дифракционных максимумов.

Задачей качественного рентгенофазового анализа является определение (идентификация) вида кристаллических фаз, содержащихся в исследуемом материале. Анализ основан на том, что каждое кристаллическое соединение дает специфическую рентгенограмму с определенным набором дифракционных максимумов.

Для проведения качественного фазового анализа рентгеновский дифракционный спектр поликристаллического образца сравнивается с дифракционными спектрами эталонов, приведенными в американской картотеке ASTM. В карточке конкретного вещества содержатся значения межплоскостных расстояний d и интенсивностей дифракционных линий. Также указываются название и химическая формула вещества, параметры элементарной ячейки, кристаллическая система, некоторые физические характеристики.

Если в образце присутствует несколько кристаллических фаз, то рентгенограмма является результатом наложения дифракционных картин от всех этих фаз. Наиболее сильные линии рентгенограммы могут принадлежать разным фазам.

При сравнении значений d на полученной и эталонной рентгенограммах следует иметь в виду, что в определенных пределах ($\pm 1\%$) они могут отличаться друг от друга, т. к. данные в картотеке приводятся для чистых веществ, а в многофазных смесях возможно образование твердых растворов, что изменяет межплоскостные расстояния. Интенсивность дифракционных максимумов на исследуемой рентгенограмме также может меняться в зависимости от состава смеси, размера кристаллов, условий съемки. Идентификация считается надежной, если на рентгенограмме исследуемого материала наблюдается 3–5 наиболее интенсивных линий определяемого соединения.

В приложении 3 приведены данные эталонных рентгенограмм для кристаллических соединений, которые могут быть идентифицированы на рентгенограммах, приведенных в приложении 2.

Результаты обработки рентгенограммы, представленной на рис. 2, сведены в табл. 4.

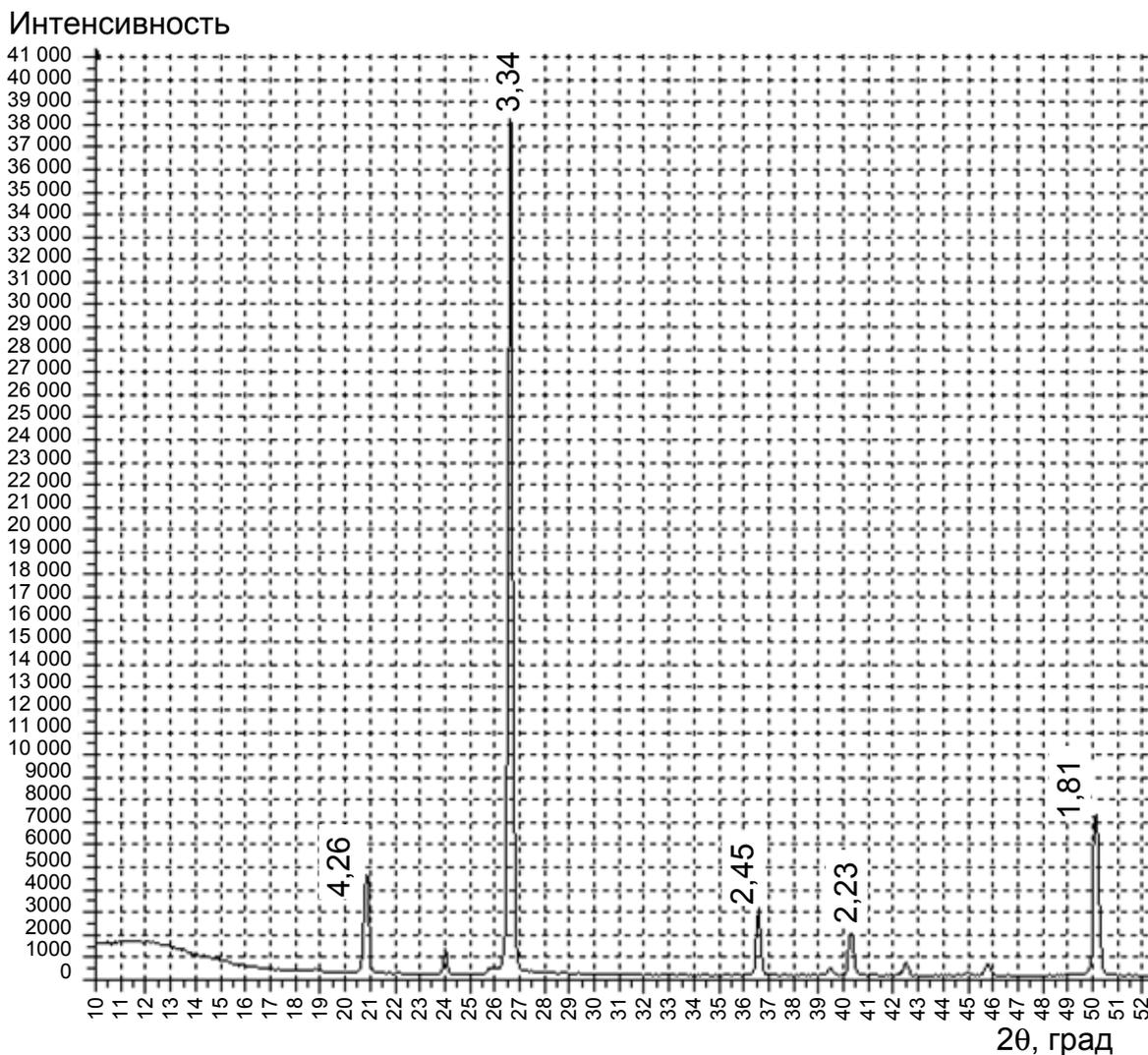


Рис. 2. Рентгенограмма анализируемого вещества

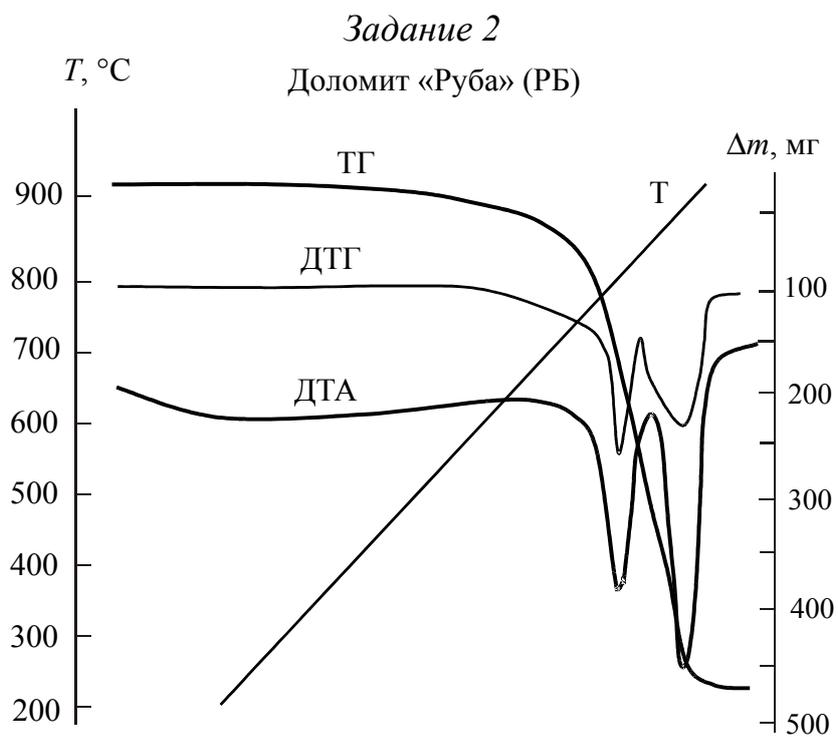
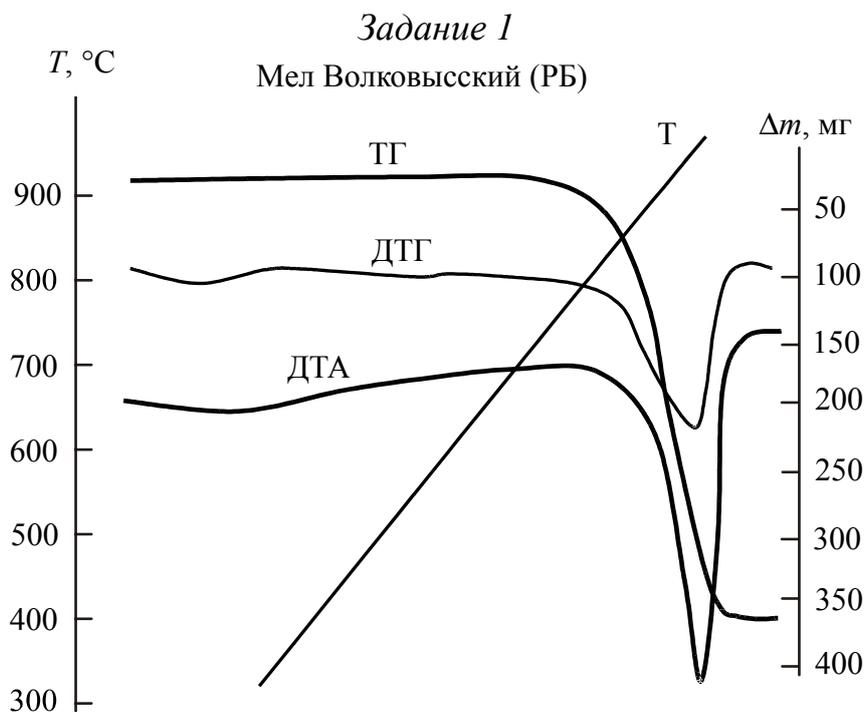
Результаты обработки рентгенограммы

$2\theta_i$, град	θ_i , град	$\sin\theta_i$	d_i , Å	$I_{\text{отн}}$	Кристаллическая фаза ($d_{\text{этал}}$, Å)
20,90	10,45	0,181	4,260	12	Кварц (4,256)
26,70	13,35	0,231	3,340	100	Кварц (3,343)
36,60	18,30	0,314	2,450	7	Кварц (2,457)
40,25	20,12	0,344	2,230	5	Кварц (2,236)
50,20	25,10	0,424	1,816	17	Кварц (1,818)

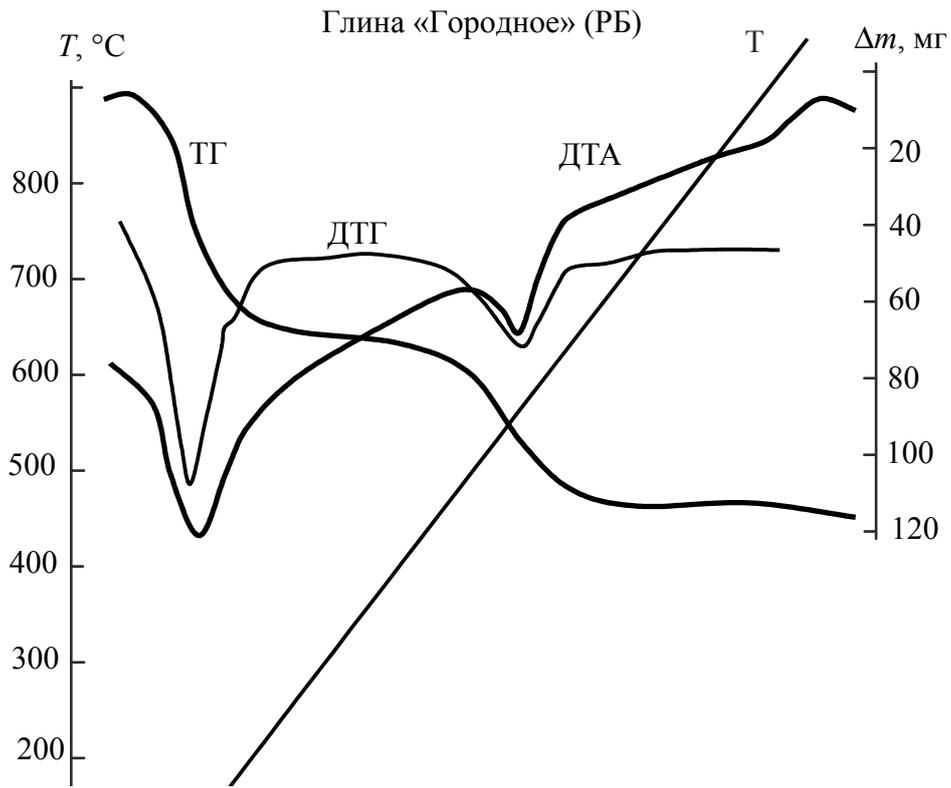
По данным, приведенным в приложении 3, определяем, что кристаллическая фаза в анализируемом образце представлена β -кварцем. На рентгенограмме исследуемого материала наблюдается 5 наиболее интенсивных линий определяемого соединения.

ПРИЛОЖЕНИЕ 1

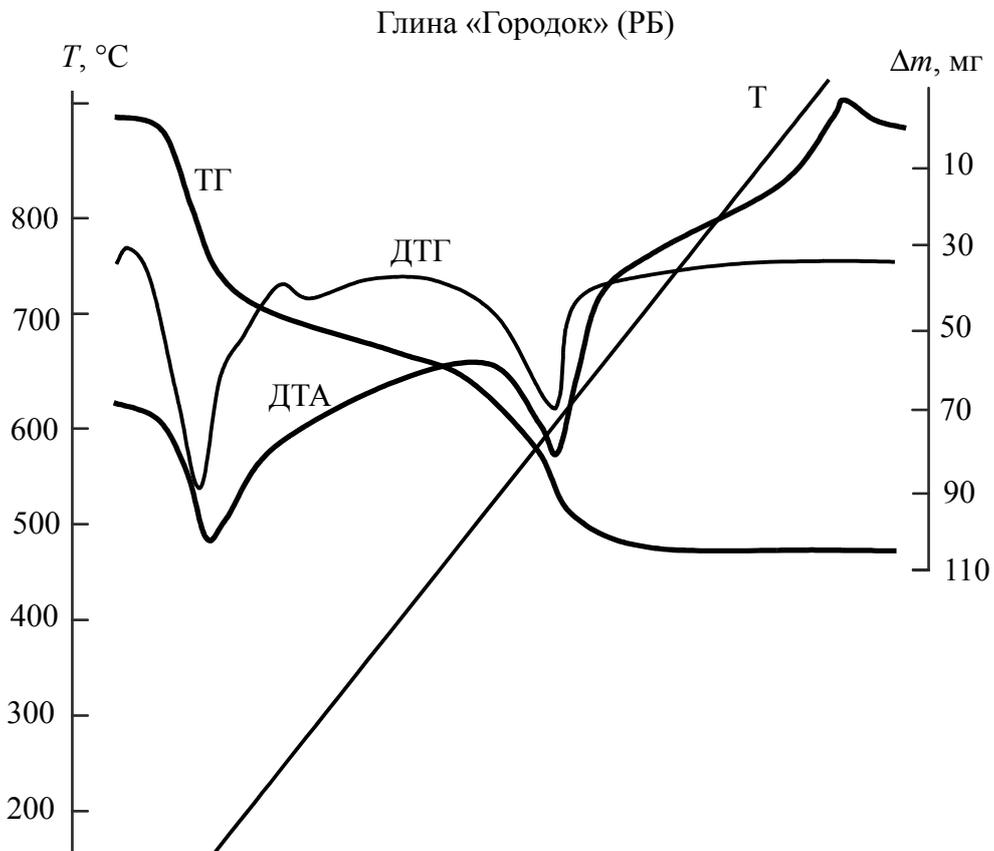
ВАРИАНТЫ ЗАДАНИЙ ДЛЯ ТЕРМИЧЕСКОГО АНАЛИЗА



Задание 3

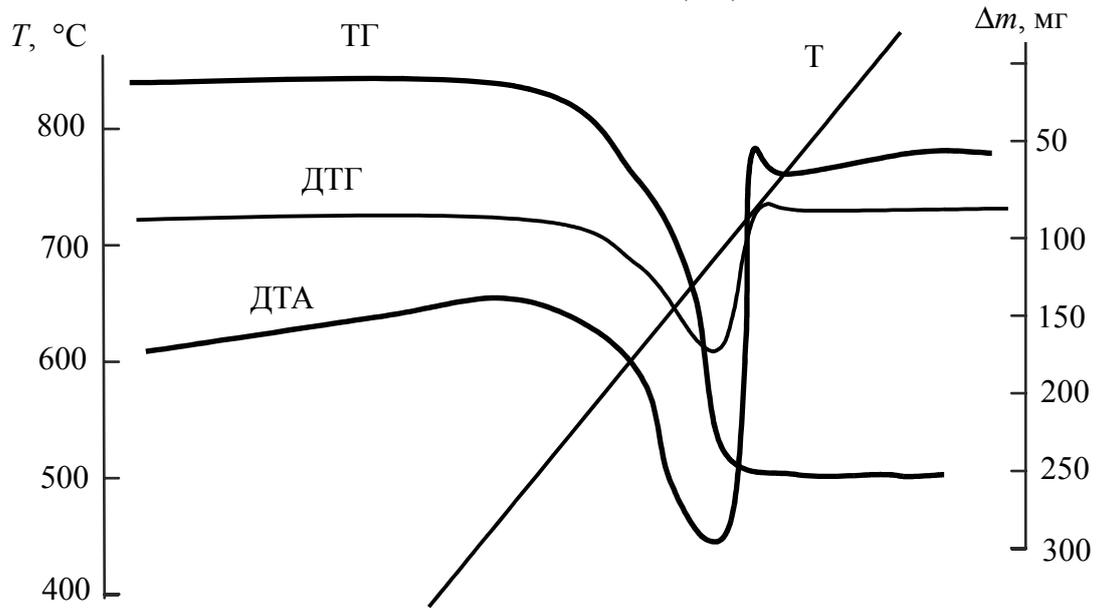


Задание 4



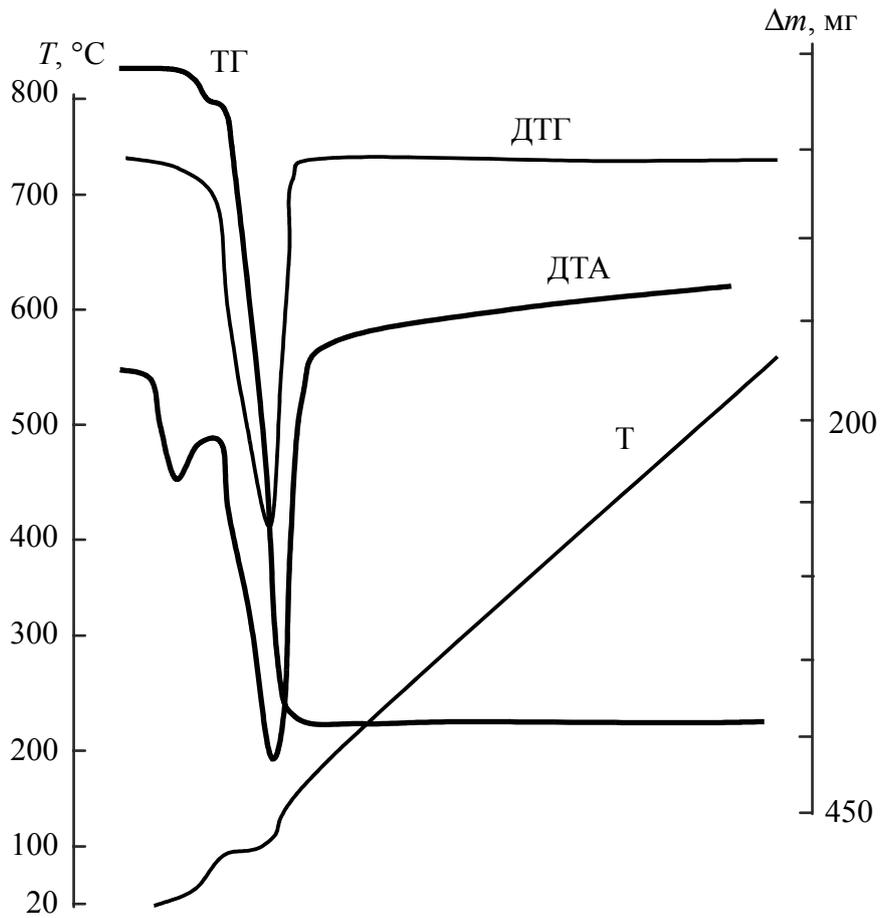
Задание 5

Магнезит Саткинский (РФ)

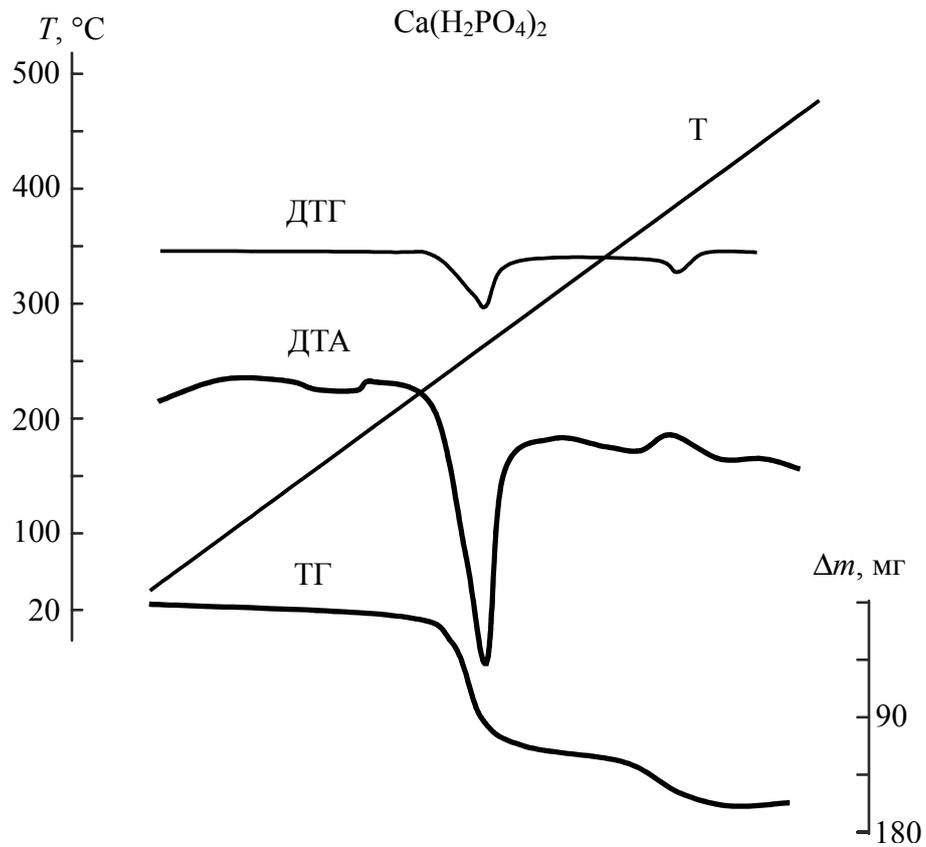


Задание 6

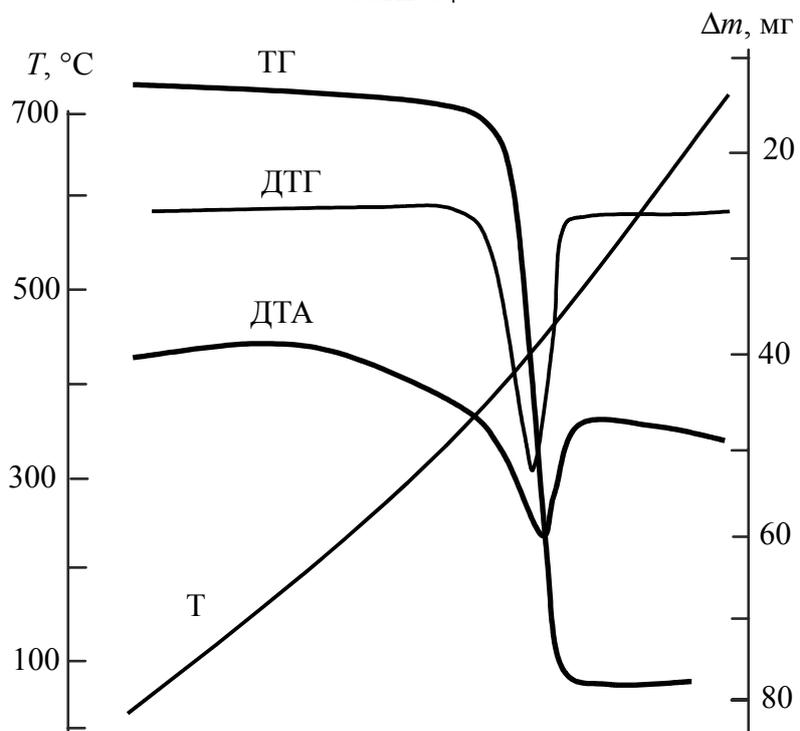
$\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$



Задание 7



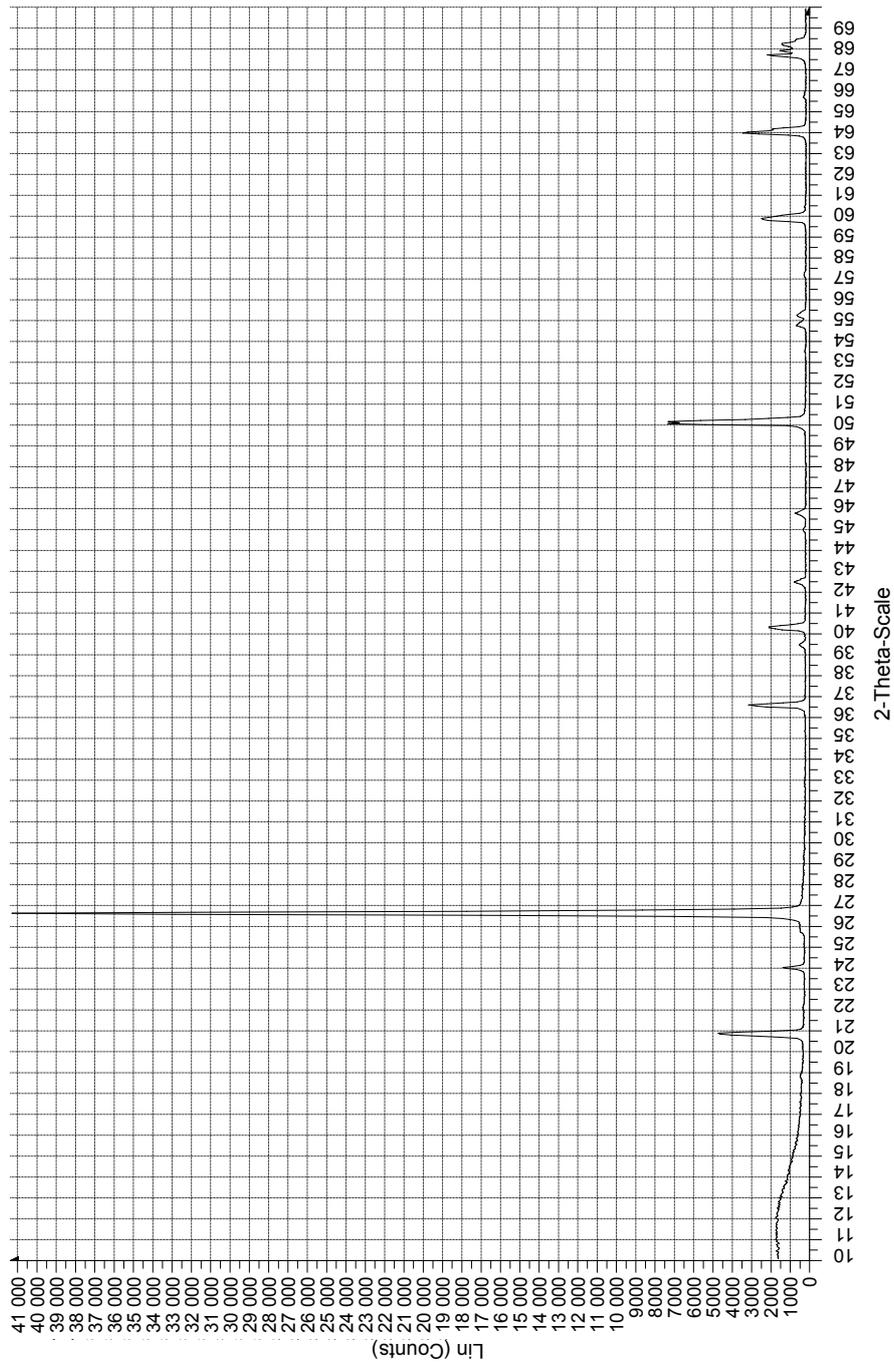
Задание 8



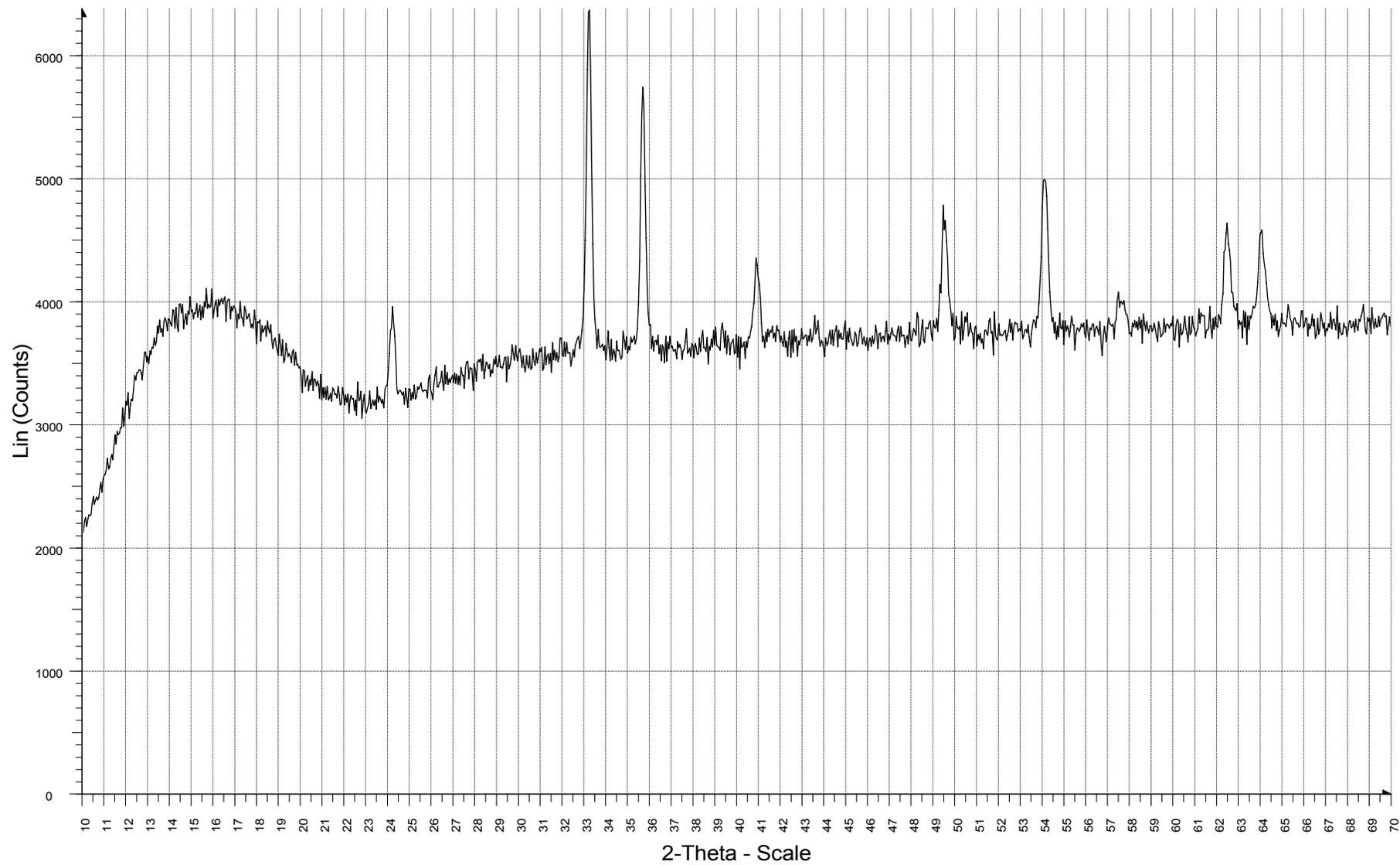
ПРИЛОЖЕНИЕ 2

ВАРИАНТЫ ЗАДАНИЙ ДЛЯ КАЧЕСТВЕННОГО ФАЗОВОГО АНАЛИЗА

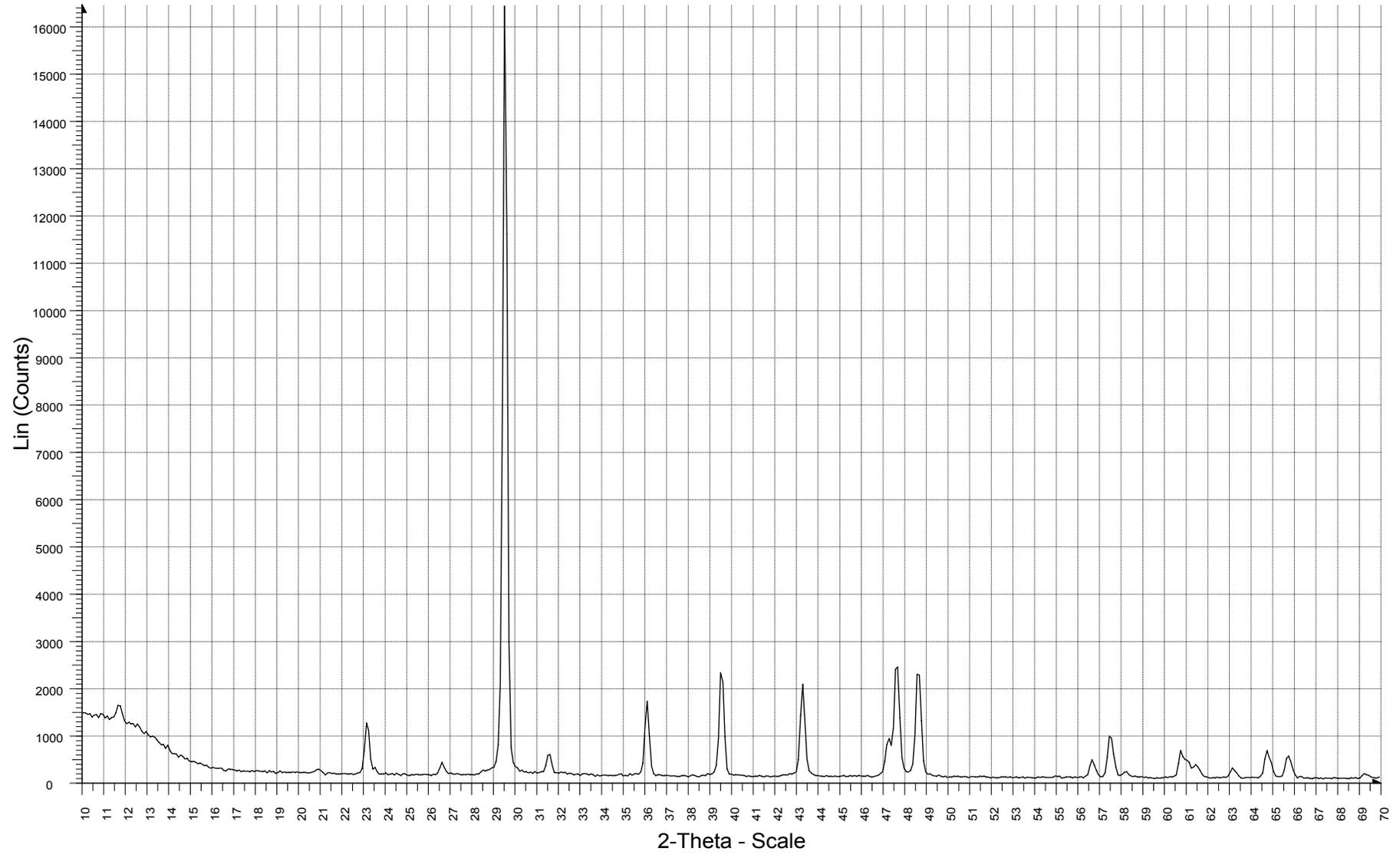
Задание 1



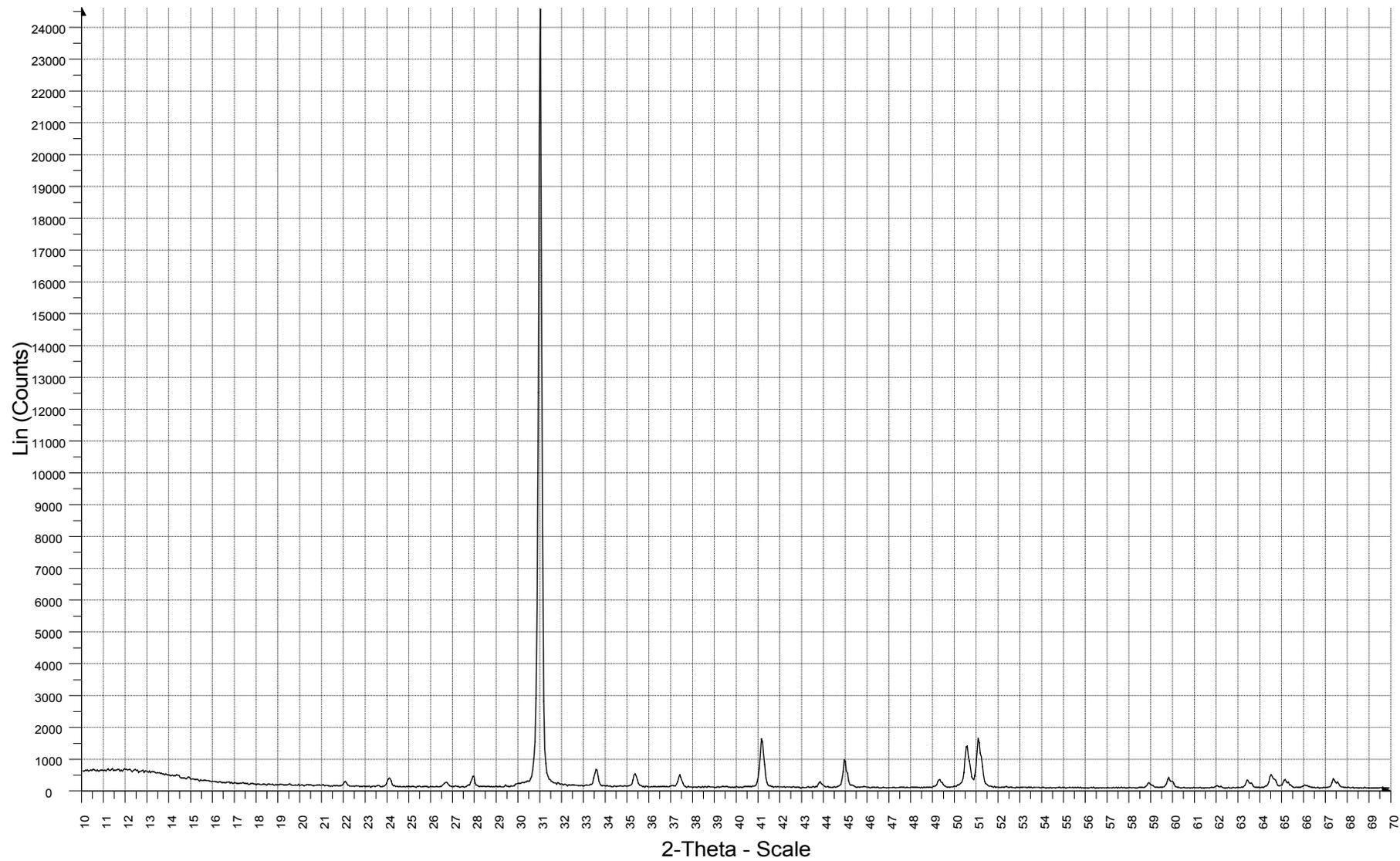
Задание 2



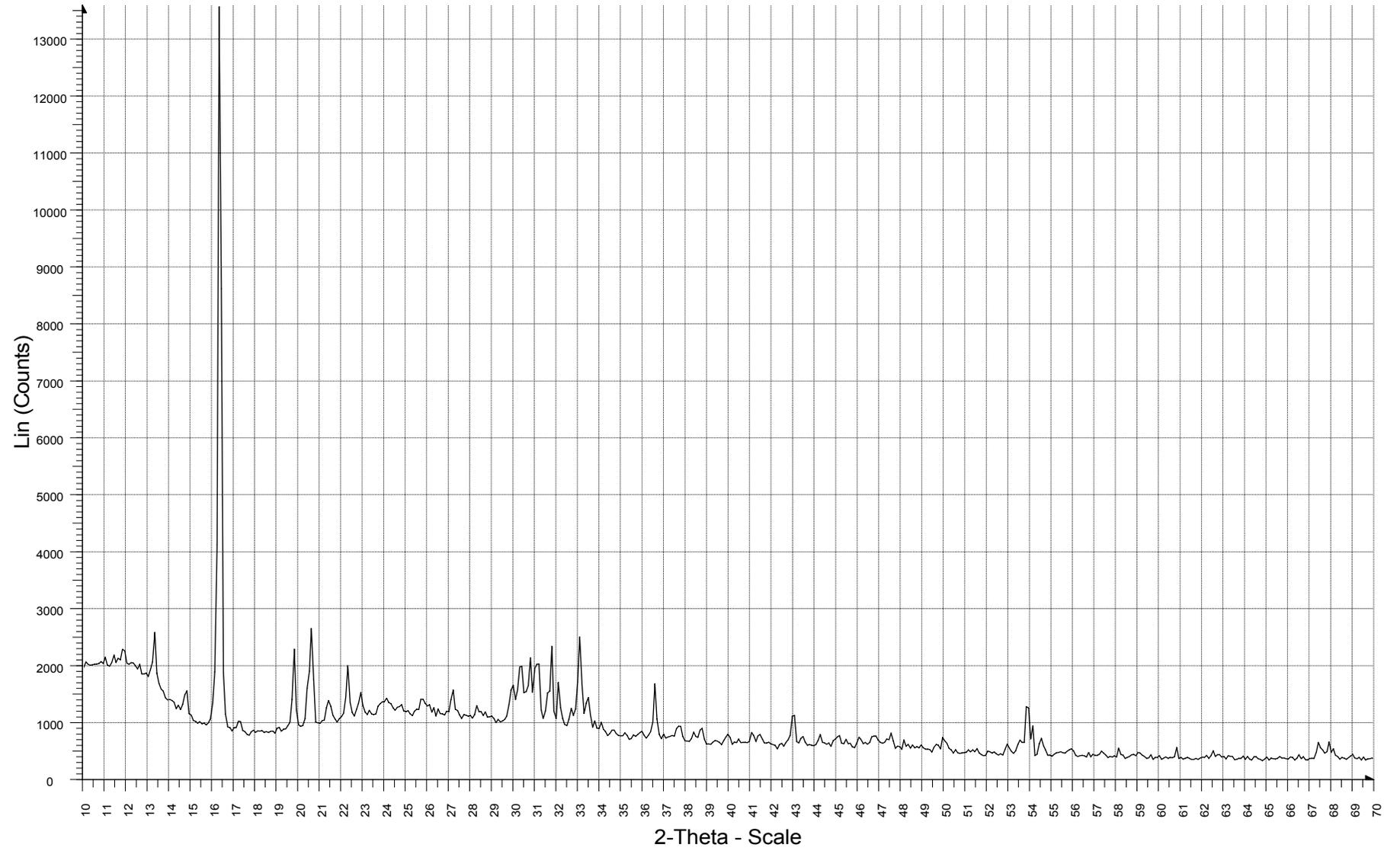
Задание 3



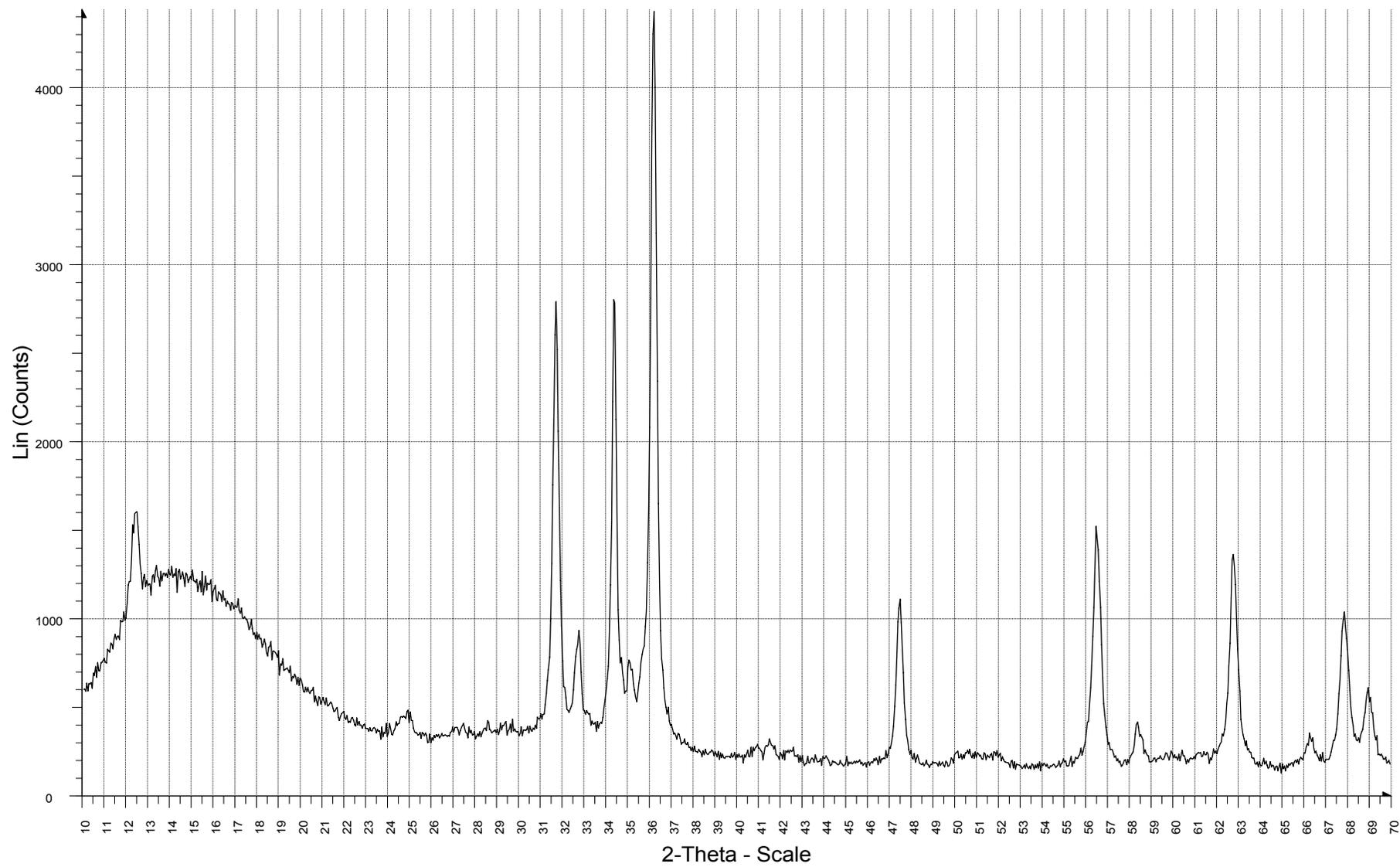
Задание 4



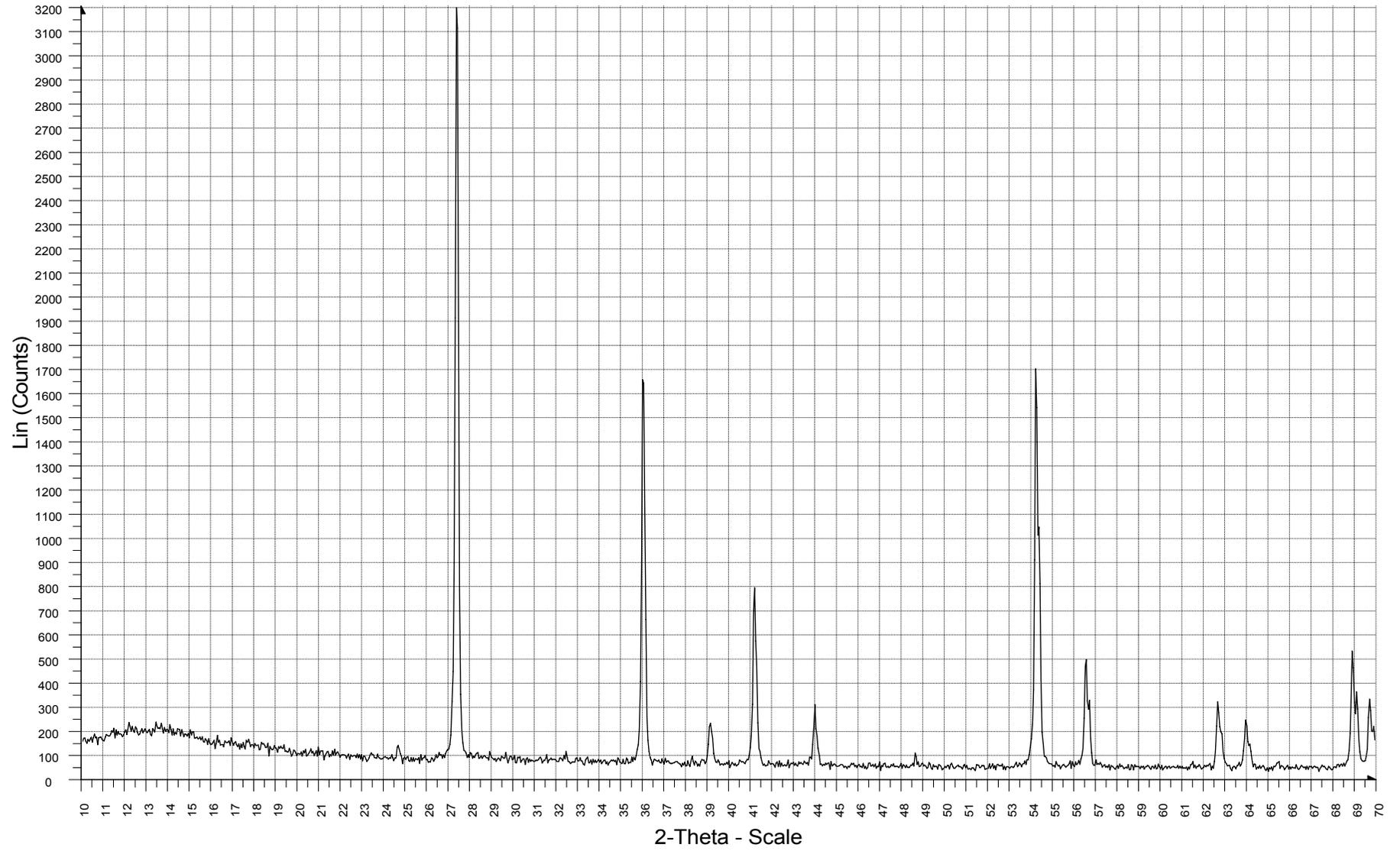
Задание 5



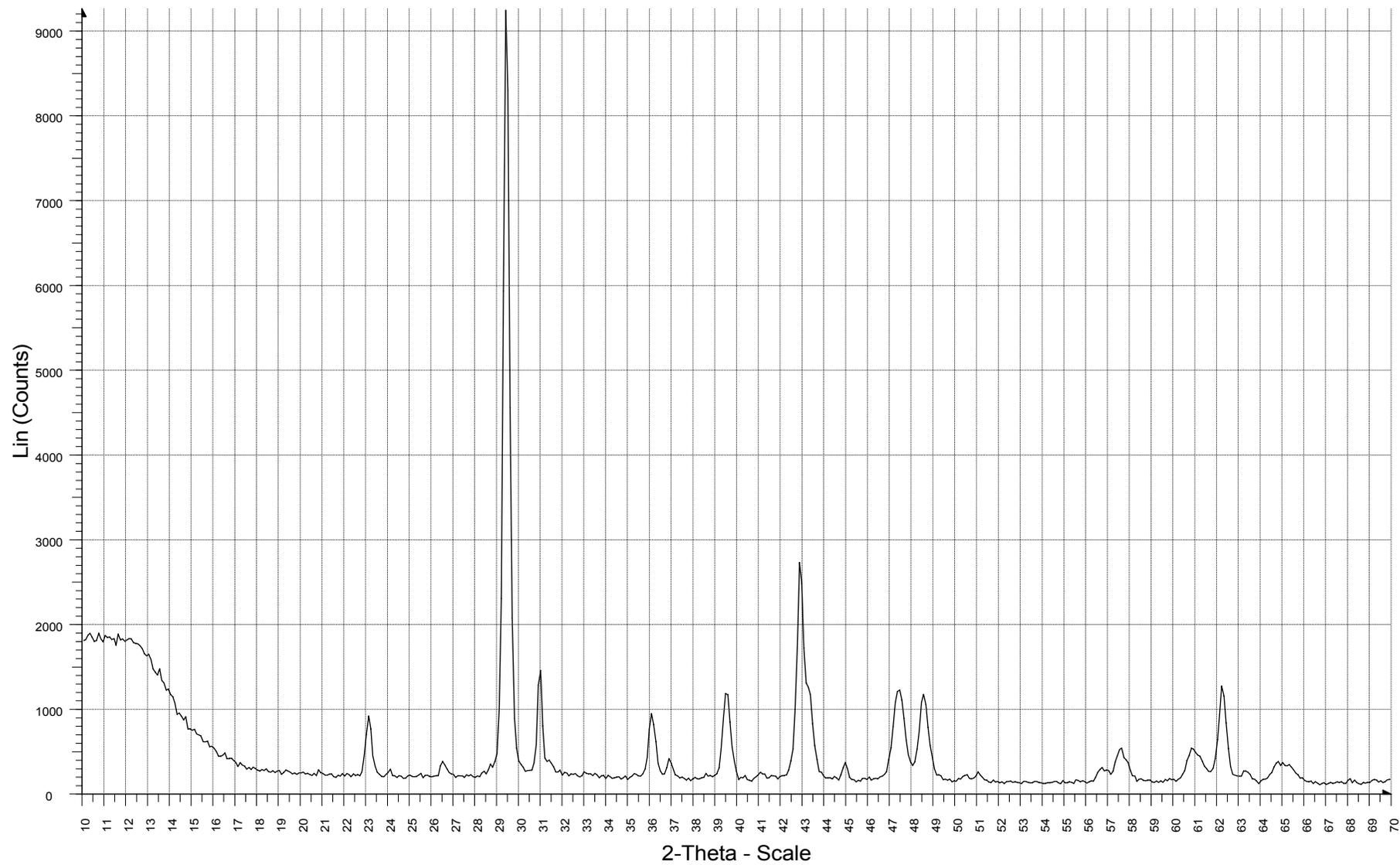
Задание 6



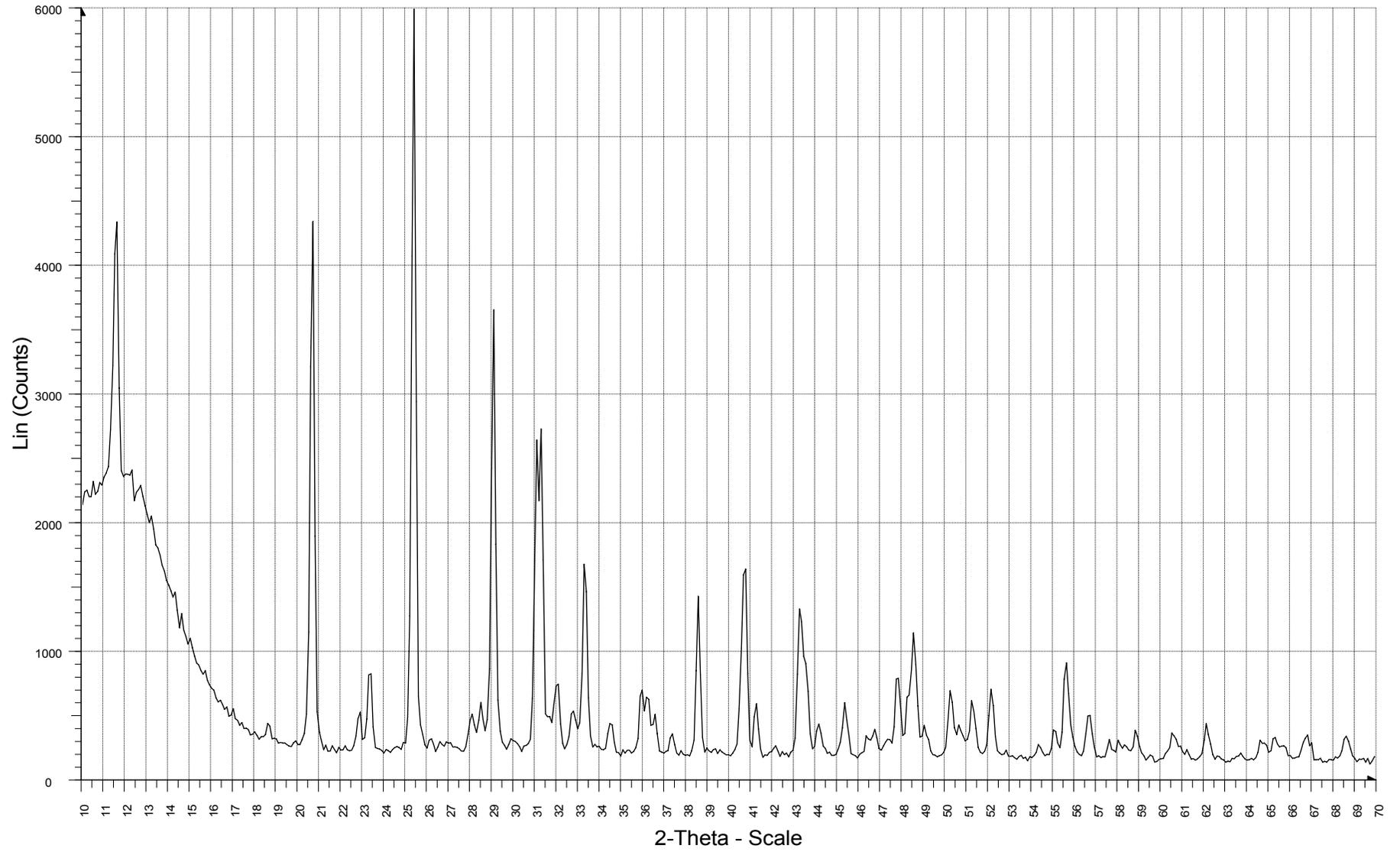
Задание 7



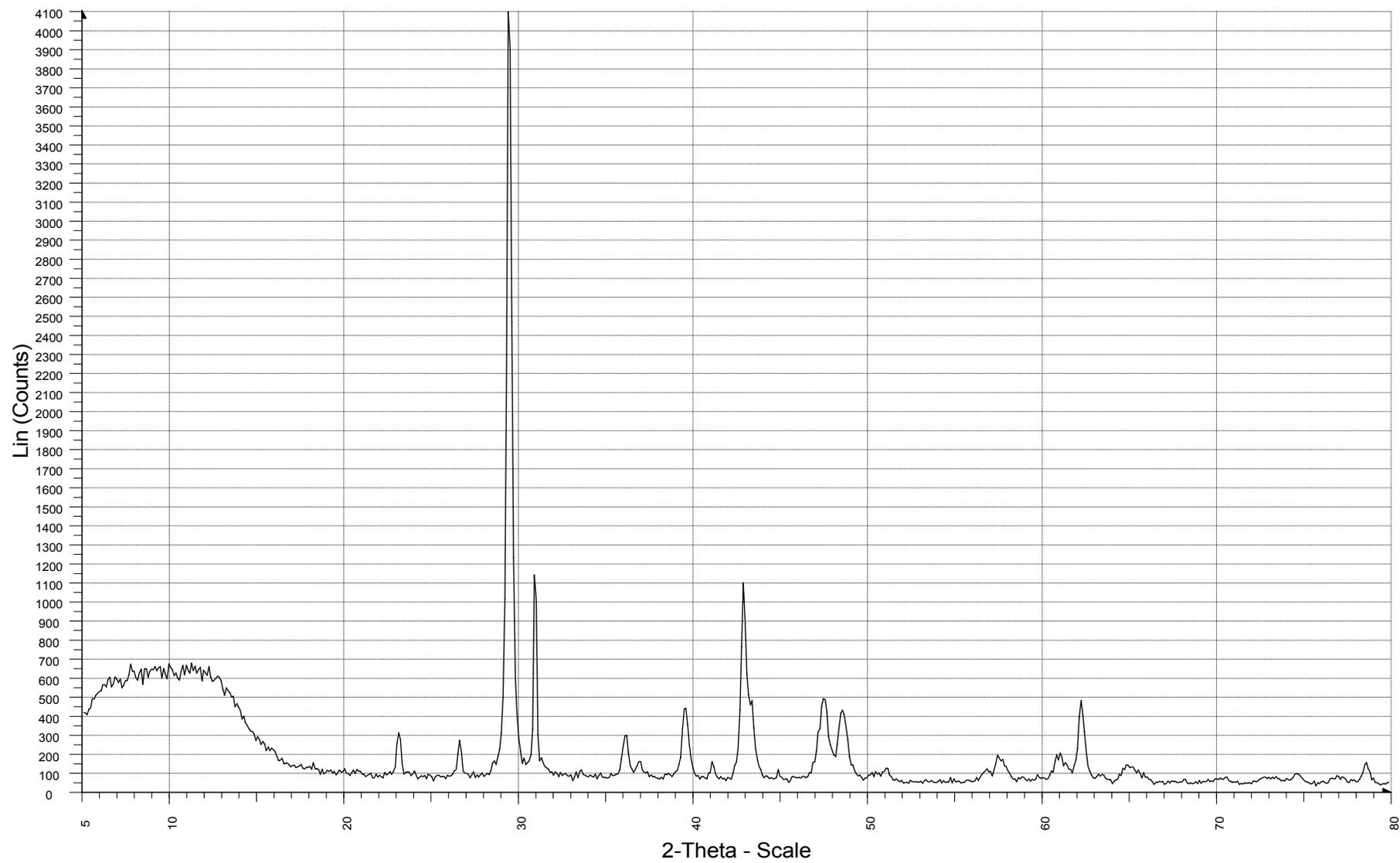
Задание 8



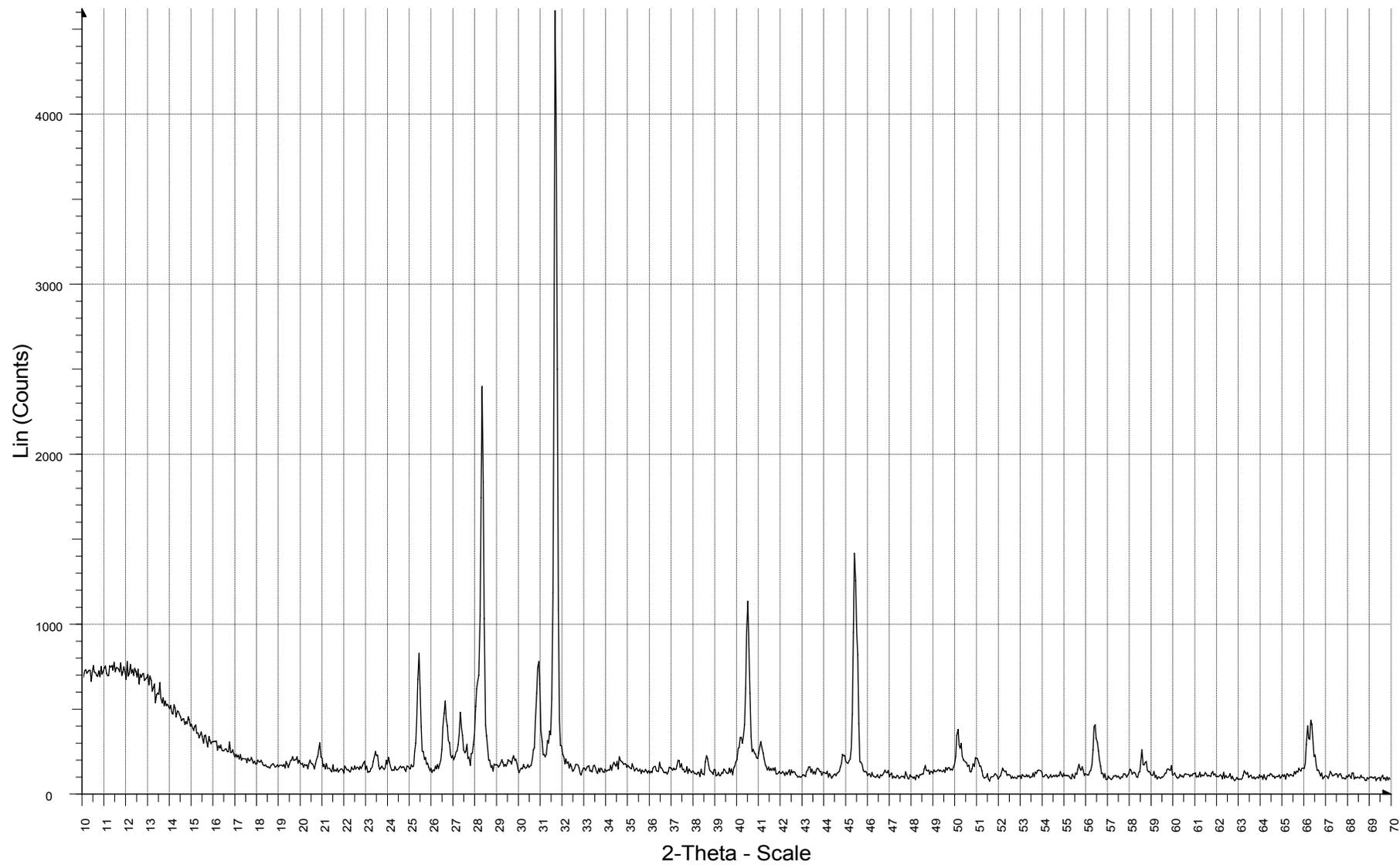
Задание 9



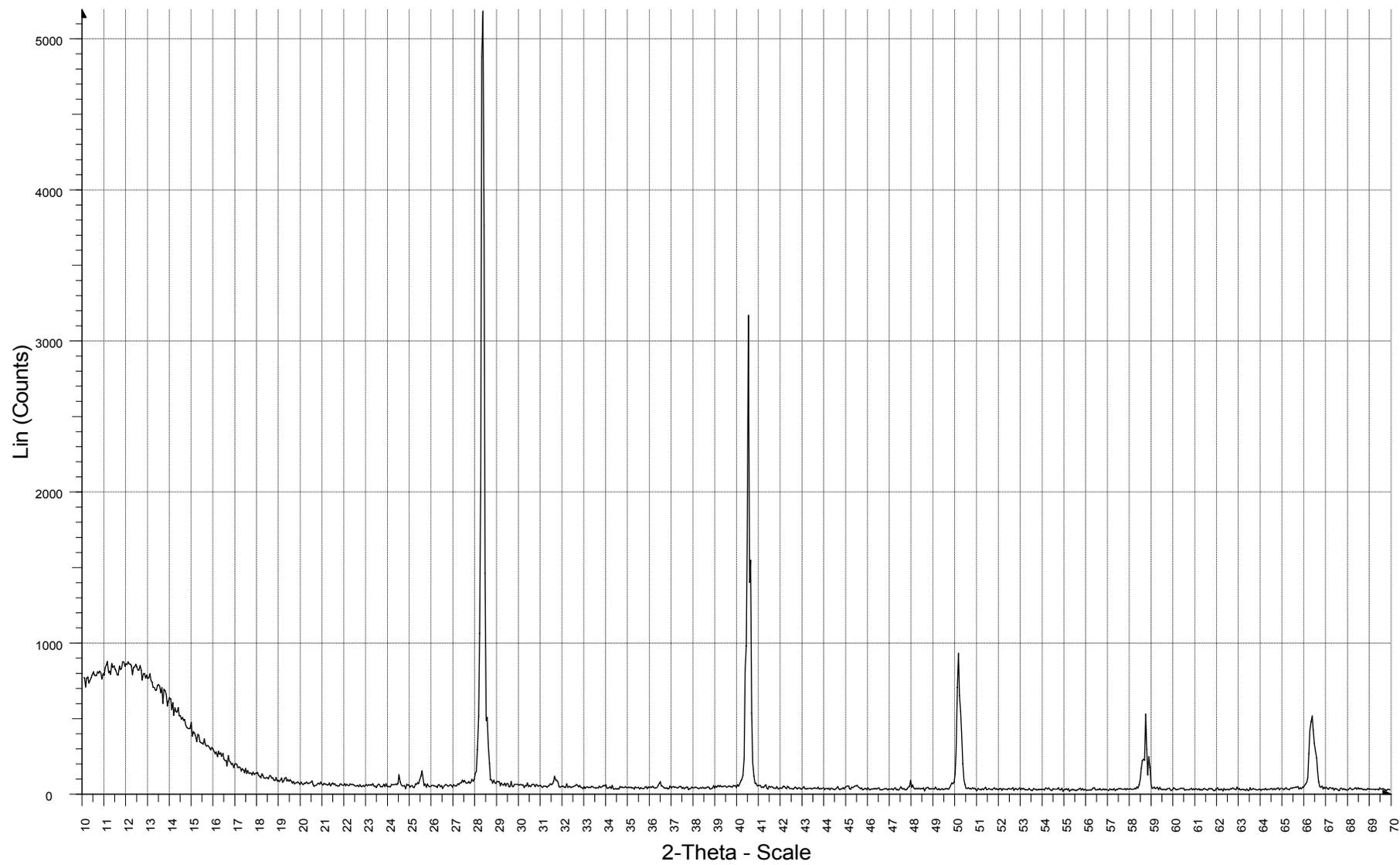
Задание 10



Задание 11



Задание 12



ПРИЛОЖЕНИЕ 3

ИДЕНТИФИКАЦИОННЫЙ ОПРЕДЕЛИТЕЛЬ МИНЕРАЛОВ

SiO₂ – β-кварц.

Сингония гексагональная. $a = 4,913$; $c = 5,405$

$d, \text{Å}$	4,256	3,343	2,457	2,281	2,236	2,127	1,980	1,818	1,671
I/I_0	16	100	9	8	4	6	4	13	4
$d, \text{Å}$	1,541	1,382	1,375	1,372	1,256				
I/I_0	9	6	7	5	3				

α-Fe₂O₃ – гематит.

Сингония тригональная. $a = 5,035$; $c = 13,749$

$d, \text{Å}$	3,684	2,700	2,519	2,207	1,840	1,694	1,600	1,486	1,454
I/I_0	30	100	70	20	40	45	10	30	30

MgO – периклаз.

Сингония кубическая. $a = 4,211$

$d, \text{Å}$	2,431	2,105	1,489	1,269	1,216	1,052	0,941	0,859	
I/I_0	4	100	39	5	10	8	19	14	

TiO₂ – рутил.

Сингония тетрагональная. $a = 4,593$; $c = 2,959$

$d, \text{Å}$	3,247	2,487	2,297	2,188	2,054	1,687	1,623	1,479	1,359
I/I_0	100	50	8	25	10	60	20	10	20

ZnO – цинкит.

Сингония гексагональная. $a = 3,249$; $c = 5,206$

$d, \text{Å}$	2,814	2,603	2,476	1,911	1,624	1,477	1,378	1,358	1,093
I/I_0	57	44	100	23	32	29	23	11	7

CaCO₃ – кальцит.

Сингония тригональная. $a = 4,989$; $c = 17,062$

$d, \text{Å}$	3,860	3,035	2,845	2,495	2,285	2,095	1,927	1,913	1,875
I/I_0	12	100	3	14	18	18	5	17	17
$d, \text{Å}$	1,604	1,525	1,440	1,422	1,340				
I/I_0	8	5	5	3	2				

CaMg(CO₃)₂ – доломит.

Сингония тригональная. $a = 4,809$; $c = 15,020$

$d, \text{Å}$	3,699	2,888	2,670	2,404	2,193	2,015	1,805	1,787	1,545
I/I_0	4	100	4	7	19	10	10	13	4

NaCl – галит.

Сингония кубическая. $a = 5,640$

$d, \text{Å}$	3,260	2,821	1,994	1,701	1,628	1,410	1,261	1,151
I/I_0	13	100	55	2	15	6	11	7

KCl – сильвин.

Сингония кубическая. $a = 6,291$

$d, \text{Å}$	3,140	2,225	1,817	1,573	1,407	1,284	1,048
I/I_0	100	37	10	5	9	5	2

CaSO₄ – ангидрит.

Сингония ромбическая. $a = 6,993$; $b = 7,001$; $c = 6,241$

$d, \text{Å}$	3,875	3,498	2,849	2,473	2,328	2,209	2,183	2,086	1,869
I/I_0	5	100	29	7	20	20	8	8	16
$d, \text{Å}$	1,749	1,748	1,648	1,490	1,277				
I/I_0	11	10	15	5	6				

CaSO₄ · 2H₂O – гипс.

Сингония моноклинная. $a = 6,286$; $b = 15,213$; $c = 5,678$

$d, \text{Å}$	7,610	4,280	3,800	3,070	2,871	2,788	2,684	2,496	2,454
I/I_0	45	90	8	30	100	20	50	20	6
$d, \text{Å}$	2,220	2,073	1,954	1,880	1,798				
I/I_0	6	20	6	6	6				

Na₂HPO₄ · 12H₂O – кристаллогидрат гидрофосфата натрия.

Сингония моноклинная. $a = 15,710$; $b = 9,015$; $c = 12,770$

$d, \text{Å}$	7,480	6,040	5,450	5,180	4,500	4,660	4,170	4,000	3,900
I/I_0	11	13	100	15	25	60	20	40	20
$d, \text{Å}$	3,740	3,480	3,160	2,996	2,950	2,933	2,885	2,850	2,831
I/I_0	13	17	11	35	35	30	35	45	35
$d, \text{Å}$	2,792	2,726	2,716	2,687	2,640	2,471			
I/I_0	25	25	20	35	11	30			

ЛИТЕРАТУРА

1. Основы аналитической химии: в 2 кн. / под ред. Ю. А. Золотова. – М.: Высш. шк., 2000. – Кн. 2: Методы химического анализа. – 494 с.
2. Жарский, И. М. Физические методы исследования в неорганической химии / И. М. Жарский, Г. И. Новиков. – М.: Высш. шк., 1988. – 270 с.
3. Горшков, В. С. Методы физико-химического анализа вязущих веществ / В. С. Горшков, В. В. Тимашев, Б. Г. Савельев. – М.: Высш. шк., 1981. – 334 с.
4. Васильев, В. П. Аналитическая химия: в 2 кн. / В. П. Васильев. – М.: Дрофа, 2007. – Кн. 2: Физико-химические методы анализа. – 383 с.
5. Бобкова, Н. М. Физическая химия тугоплавких неметаллических и силикатных материалов / Н. М. Бобкова. – Минск: Выш. шк., 2007. – 301 с.
6. Левицкий, И. А. ИК-спектры и кривые ДТА сырьевых и силикатных материалов / И. А. Левицкий, Н. М. Бобкова, Е. М. Дятлова. – Минск: БГТУ, 1999. – 53 с.
7. Идентификация фазового состава строительных материалов / сост. Н. М. Бобкова, И. А. Левицкий, Л. Г. Дашинский. – Минск: БГТУ, 1996. – 73 с.
8. Бобкова, Н. М. Химическая технология стекла и ситаллов: практикум / Н. М. Бобкова, Л. Ф. Папко. – Минск: БГТУ, 2005. – 196 с.
9. Дятлова, Е. М. Химическая технология керамики и огнеупоров: практикум / Е. М. Дятлова, В. А. Бирюк. – Минск: БГТУ, 2006. – 282 с.
10. Миркин, Л. И. Рентгеноструктурный анализ: идентифицирование рентгенограмм: справочное руководство / Л. И. Миркин. – М.: Наука, 1981. – 496 с.
11. Свойства и методы идентификации веществ в неорганической химии / И. М. Жарский [и др.]. – Минск: ФФИ РБ, 1996. – 371 с.

СОДЕРЖАНИЕ

ВВЕДЕНИЕ	3
1. ПРОГРАММА ДИСЦИПЛИНЫ	4
2. ВОПРОСЫ И ЗАДАНИЯ К КОНТРОЛЬНОЙ РАБОТЕ	7
3. РЕКОМЕНДАЦИИ ПО ВЫПОЛНЕНИЮ КОНТРОЛЬНОЙ РАБОТЫ	11
3.1. Общие указания	11
3.2. Рекомендации по выполнению практических заданий	14
ПРИЛОЖЕНИЕ 1	19
ПРИЛОЖЕНИЕ 2	23
ПРИЛОЖЕНИЕ 3	35
ЛИТЕРАТУРА	37

**ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ
МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ
НЕОРГАНИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ
И МАТЕРИАЛОВ**

Составитель
Папко Людмила Федоровна

Редактор *М. В. Лобач*
Верстка *О. В. Трусевич*
Корректор *О. А. Готовчик*

Подписано в печать 18.05.2011. Формат 60×84¹/₁₆.
Бумага офсетная. Гарнитура Таймс. Печать офсетная.
Усл. печ. л. 2,3. Уч.-изд. л. 2,3.
Тираж 100 экз. Заказ .

Издатель и полиграфическое исполнение:
УО «Белорусский государственный технологический университет».
ЛИ № 02330/0549423 от 08.04.2009.
ЛП № 02330/0150477 от 16.01.2009.
Ул. Свердлова, 13а, 220006, г. Минск.